

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
член-корреспондент РАН, доктор химических  
наук, профессор



А.К. Буряк

« 21 июля

2021 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Колосницына Дмитрия Владимировича  
«Влияние состава и свойств электролитов и электродов на электрохимические  
характеристики литий-серных аккумуляторов. Экспериментальные исследования и  
моделирование», представленную на соискание ученой степени кандидата химических  
наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

**Актуальность и основное направление исследований.** Литий-серные аккумуляторы уже более полувека привлекают внимание исследователей благодаря высокой теоретической удельной энергии (2.6 кВтч/кг). По этому показателю литий-серные аккумуляторы уступают только аккумуляторам системы «литий–кислород», и намного превосходят литий-ионные аккумуляторы. Существенными преимуществами литий-серных аккумуляторов являются экономические и экологические факторы. Всё это позволяет рассматривать литий-серные аккумуляторы как наиболее перспективные «пост-литиевые» накопители энергии, что подтверждается всплеском публикаций в этой области за последнее десятилетие. Однако практические разработки литий-серных аккумуляторов наталкиваются на столь серьёзные принципиальные проблемы, что массового коммерческого производства таких аккумуляторов до сих пор нет ни в одной стране. Эти проблемы приводят к слишком большому отличию практически достигнутой удельной энергии от теоретических значений и слишком быстрой деградации аккумуляторов по мере циклизации; практически ресурс работы лабораторных макетов не превышает 300–500 циклов. Упомянутые проблемы носят принципиальный характер и связаны с многообразием и сложностью процессов, протекающих в литий-серных аккумуляторах. В этих процессах принимают участие кроме непосредственных исходных материалов – серы и лития – также промежуточные продукты (разнообразные полисульфиды лития) и компоненты электролита. В этой связи диссертационная работа Д.В. Колосницына, **целями** которой были декларированы установление взаимосвязей между составом

электролитов и электродов и закономерностями электрохимического восстановления серы, а также разработка модельных подходов, позволяющих на основе физико-химических и электрохимических свойств компонентов электрохимической системы (активных материалов положительного и отрицательного электродов, электролитов) оценить наиболее важные характеристики литий-серных аккумуляторов (удельная энергия, удельная мощность, длительность циклирования), несомненно, **актуальна**.

Дополнительным подтверждением актуальности исследования может служить факт частичного финансирования работы Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 16-29-06190), Российским научным фондом (грант №17-73-20115), а также Фондом перспективных исследований (проект «Заряд А»).

**Содержание работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы из 157 библиографических ссылок (из них 105 за последнее десятилетие). Работа изложена на 202 страницах, включает 77 рисунков и 13 таблиц.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, очерчена степень её разработанности (при этом указано на отсутствие чётких представлений о влиянии состава и количества электролита на энергетические характеристики и циклический ресурс литий-серных аккумуляторов, а также о влиянии поверхностной ёмкости положительных электродов на характеристики аккумуляторов), сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора, приведены данные о публикациях и апробации работы.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором приведены общие представления об электрохимических процессах в литий-серных аккумуляторах, кратко описаны электролиты и положительные электроды литий-серных аккумуляторов, рассмотрены процессы на отрицательном электроде литий-серных аккумуляторов, а также процессы, приводящие к уменьшению ёмкости литий-серных аккумуляторов при их циклировании. В обзоре подробно рассмотрено моделирование электрохимических, и в частности, литий-серных аккумуляторов с особым упором на нейронно-сетевые модели литий-серных аккумуляторов. В заключении к литературному обзору сделан вывод о правильности выбора основных объектов и направлений диссертационного исследования.

**Во второй главе** приводится описание эксперимента: реактивов и других материалов, приборов и оборудования, методов подготовки реактивов и объектов исследований, основных методов экспериментальных исследований.

**Третья глава** посвящена автоматизации обработки экспериментальных данных электрохимических исследований (в основном, гальваностатических зарядных и разрядных кривых).

**В четвёртой главе** представлены результаты экспериментальных исследований. В определённом смысле это основная часть диссертации, её объём почти равен объёму литературного обзора и намного превышает объём третьей, пятой и шестой глав. Наиболее существенные исследования, описанные в четвёртой главе, это регистрация гальваностатических разрядных кривых серного электрода в электролитах на основе перхлората и трифлата лития в зависимости от концентрации электролита, а также поверхностной ёмкости положительного электрода (иными словами, толщины активного слоя).

**Пятая глава** посвящена моделированию литий-серных аккумуляторов и расчёту характеристик предложенных моделей.

Наконец, **шестая глава** посвящена специальному вопросу моделирования литий-серных аккумуляторов с использованием нейронных сетей.

В **заключении** суммированы основные результаты диссертационной работы; далее приведены основные **выводы**, которые, в целом, соответствуют задачам, поставленным перед началом работы, и полностью отражают полученные результаты.

**Научная новизна работы.** В диссертационной работе Д.В. Колосницына впервые обстоятельно исследовано влияние концентрации электролита (раствора перхлората или трифлата лития в сульфолане) на характеристики серного электрода – разрядной ёмкости, поляризации, скорости деградации, скорости саморазряда. Высказано и обосновано предположение, что для обеспечения полного восстановления серы количество электролита должно быть достаточным для полной сольватации ионов лития как в фоновых солях, так и в полисульфидах лития. Предложен метод расчёта минимального количества электролита, необходимого для полного восстановления серы при разряде литий-серных аккумуляторов. Установлена принципиальная зависимость кинетики катодного восстановления серы от природы аниона соли в электролите. Высказано предположение о пассивации фронтальной поверхности серного электрода, как основной причине снижения ёмкости в начальный период циклирования. Показана принципиальная возможность прогнозировать характеристики литий-серных аккумуляторов с помощью искусственных нейронных сетей.

**Теоретическая и практическая значимость работы** определяются тем, что в ней получены количественные зависимости удельной энергии литий-серных аккумуляторов от физико-химических свойств электролитов. Разработанное диссертантом программное

обеспечение может быть использовано при проектировании литий-серных аккумуляторов, при этом предложенная методология обработки экспериментальных данных и созданное программное обеспечение позволяет существенно уменьшить трудозатраты при количественном анализе результатов электрохимических исследований.

**Обоснованность научных положений и выводов.** Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы; исследования проведены на высоком научном уровне. Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, использованием современных приборов и применением специализированных компьютерных программ и подтверждается хорошим согласием с данными независимых источников.

Диссертация представляет собой завершённое научное исследование. Автореферат правильно отражает основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы Д.В. Колосницына могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций, занимающихся исследованиями и разработкой не только литий-серных аккумуляторов, но и других химических источников тока, в частности, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте проблем химической физики РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Национальном исследовательском университете (МЭИ) и др.

Основные результаты диссертационного исследования Д.В. Колосницына прошли аprobацию на авторитетных конференциях и опубликованы в открытой печати в 8 научных работах, в том числе 7 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК для публикации основных научных результатов; 3 статьи опубликованы в журналах 1-го квартрия (*Electrochimica acta* и *Journal of Power Sources*).

### **Замечания по диссертационной работе Д.В. Колосницына**

1. Большое внимание в работе уделяется процессам перераспределения компонентов по объёму положительного электрода, образованию пассивирующих слоёв и т.д. однако в работе не проведены никакие структурные исследования положительных электродов, весь эксперимент ограничен гальваностатическим циклированием. Сходным образом в работе отмечается рост дендритов лития и изменения поверхностной пористости отрицательного электрода, но никаких экспериментов на эту тему не проводилось.

2. В гл. 2 подробно описаны ячейка для дилатометрических измерений и методика измерений электрохимического импеданса, но никаких результатов этих измерений в работе не приводится.

3. При расчёте теоретической удельной энергии литий-серного аккумулятора с учётом сольватации полисульфидов лития (Табл. 4.1) следует учитывать массу не растворителя (участвующего в сольватации), а массу всего электролита.

4. При оценке глубины проникновения процесса в пористом электроде учитывается только соотношение между током обмена электродной реакции и электропроводностью электролита, т.е. рассчитывается так называемая характерная омическая длина. На самом деле, в соответствии с теорией пористых электродов не меньшее влияние оказывает замедленная диффузия реагирующих частиц, т.е. следует учитывать и характерную диффузионную длину.

5. В диссертации встречаются некоторые противоречия и неточности, например,

а) по уравнениям 3.8, 3.9, 3.12 и 3.13 рассчитывается не поляризационное сопротивление, а общее сопротивление, включающее как поляризационную, так и омическую составляющие;

б) указано, что в литий-серных аккумуляторах чаще всего в качестве электролита используют растворы имида лития, однако в настоящей работе использован трифлат лития; было бы желательно обосновать этот выбор;

в) в экспериментальной части работы в качестве электропроводной добавки использована сажа Ketjenblack, однако для моделирования была взята сажа Printex;

г) уравнение (5.20) должно быть записано в интегральной форме, поскольку разрядное напряжение изменяется в процессе разряда;

д) не описано, каким был и как присоединялся токовывод у литиевого электрода в призматических аккумуляторах; при моделировании токовыводы также не учитываются.

6. Не вполне корректно оформлен список литературы:

а) нет единобразия в библиографических описаниях;

б) встречаются неполные и ошибочные библиографические описания (напр., сс. 5, 11, 36, 82, 84, 100, 101–105, 107, 109, 111, 113–115, 119, 149);

в) под номерами 86 и 96 указана одна и та же ссылка.

Указанные замечания носят частный характер и не умаляют научную значимость диссертационной работы.

**Заключение.** Диссертационная работа Д.В. Колосницына «Влияние состава и свойств электролитов и электродов на электрохимические характеристики литий-серных аккумуляторов. Экспериментальные исследования и моделирование» полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.21), предъявляемым к диссертациям на

соискание учёной степени кандидата наук, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физико-химических основ химических источников тока.

Материалы диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.1.4 Физическая химия, а её автор Колосницаин Дмитрий Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Диссертационная работа обсуждена на заседания секции «Электрохимия» при Ученом совете ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН от 06 июля 2021 г., протокол № 6. Присутствовало на заседании 17 членов секции при Учёном совете. Итоги голосования: «за» – 17 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Отзыв на диссертацию составили:

Главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),  
доктор химических наук, профессор Скундин Александр Мордухаевич.  
специальность 02.00.05 – электрохимия  
Тел.: +7(495)955-45-93; +7 (495)952-14-38  
E-mail: askundin@mail.ru

 (Скундин А. М.)

Заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)  
доктор химических наук, Кулова Татьяна Львовна.  
специальность 02.00.05 – электрохимия  
Тел.: +7(495)955-45-93; +7 (495)952-14-38  
E-mail: tkulova@mail.ru

 (Кулова Т. Л.)

20 июля 2021 г.

Юридический адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
[www.phyche.ac.ru](http://www.phyche.ac.ru)  
Тел.: +7(495)955-45-93; +7 (495)952-14-38  
E-mail: tkulova@mail.ru

Личные подписи А.М. Скундина и Т.Л. Куловой заверяю:  
Учёный секретарь ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук

«21» июля 2021 г.

