ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук, в лаборатории электрохимии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УфИХ УФИЦ РАН). Работа содержит 216 страниц машинописного текста, включающего 71 рисунок и 9 таблиц. Диссертация состоит из шести глав и завершается заключением с выводами. Список использованной литературы состоит из 153 источников и включает работы отечественных и зарубежных авторов.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 8 статьях в российских и международных научных журналах (из них 7 – в рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science) и 9 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Актуальность темы и направления исследования

Увеличение удельной энергии электрохимических аккумуляторов является одним из приоритетных направлений современной науки и техники, предъявляющих всё более высокие требования к энергетическим и эксплуатационным характеристикам автономных источников питания. Одной из перспективных электрохимических систем является система литий - сера, которая в настоящее время считается наиболее реальным кандидатом для создания пост-литий-ионных аккумуляторов массового выпуска. Согласно оценкам, удельная энергия аккумуляторов на основе системы Li – S может превосходить соответствующую величину лучших образцов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА)

как минимум в два раза. При этом положительный электрод литий-серных аккумуляторов (ЛСА) не содержит дорогих и токсичных переходных металлов.

Исследования, направленные на создание обратимых источников тока на основе системы Li – S были начаты ещё в середине 1970-х годов, однако основное внимание было привлечено к протекавшей параллельно разработке литий-ионных систем, успешно выведенных на рынок в 1991 г. В настоящее время длительность циклирования ЛИА составляет 2000 – 6000 циклов, а удельная энергия достигла 250-270 Вт·ч/кг и близка к своему пределу. Сложности с дальнейшим увеличением энергетических характеристик ЛИА и растущие требования к мобильным источникам энергии инициируют всё более активные исследования пост-литий-ионных систем, среди которых особое место занимают литий-серные аккумуляторы. Анализ литературных источников, выполненный в диссертационной работе, со всей очевидностью показывает резкий рост количества исследований электрохимической системы Li – S после 2010 г, который продолжается по настоящее время. Однако несмотря на большой объём работ в этом направлении и высокую привлекательность литий-серных аккумуляторов, пригодные к коммерциализации прототипы до сих пор не созданы. Основной причиной является сложность химических, физико-химических и электрохимических процессов, протекающих при заряде, разряде и хранении литий-серных аккумуляторов. Дело в том, что литий-серные аккумуляторы относятся к аккумуляторам с жидким катодом, так как активные компоненты положительного электрода (сера и полисульфиды лития – промежуточные продукты её восстановления) растворены в электролите. Кроме того, процессы окисления и восстановления серы протекают по сложным, до конца не изученным механизмам, и большую роль в них играет природа используемого в аккумулоре электролитного раствора. Отдельную проблему представляет длительное циклирование металлического литиевого электрода, склонного к дендритообразования при катодном осаждении лития в цикле заряда.

Из сказанного очевидно, что диссертационная работа Д.В. Колосницына, направленная на установление взаимосвязей между составом электролитов и положительных электродов и закономерностями электрохимического восстановления серы, а также на разработку модельных подходов, позволяющих на

основе физико-химических и электрохимических свойств компонентов электрохимической системы оценить наиболее важные характеристики литий-серных аккумуляторов, несомненно, является крайне **актуальной**, а поставленные в работе цели и задачи обладают научной и практической значимостью.

Научная новизна

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- Впервые изучено влияние природы и концентрации аниона фоновой соли в электролите на глубину электрохимического восстановления серы в литий-серной ячейке и установлен механизм этого влияния;

- Установлено, что для обеспечения полного электрохимического восстановления серы количество электролита в ячейке должно быть достаточным для полной сольватации всех ионов лития (входящих в состав как фоновых солей, так и полисульфидов); предложена формула для расчёта необходимого количества электролита;

- Обнаружено, что скорость электрохимических превращений серы и продуктов её восстановления определяется природой аниона фоновой соли и уменьшается с увеличением его основности;

- Показано, что причиной быстрого снижения ёмкости литий-серной ячейки в начале циклирования является пассивация лицевой поверхности положительного электрода вследствие перераспределения серы по толщине электрода; глубина проникновения реакций электрохимических превращений серы в объём электрода увеличивается с уменьшением их скорости;

- Впервые показана возможность прогнозирования характеристик литий-серных аккумуляторов с помощью искусственных нейронных сетей.

В основе каждого результата лежат выполненные автором фундаментальные исследования с использованием комплекса современных экспериментальных и расчетных методов.

Теоретическая и научно-практическая ценность работы

К **теоретической значимости** работы можно отнести установление взаимосвязей между физико-химическими свойствами неводных электролитных систем и удельной энергией литий-серных аккумуляторов благодаря выявлению механизмов влияния состава электролита на электрохимические процессы, протекающие в серном электроде. Важным результатом является выявленная автором немонотонная зависимость глубины электрохимического восстановления серы от поверхностной ёмкости серного электрода, обусловленная постепенным вытеснением соответствующих электрохимических реакций из тыльных областей электродов на их лицевую поверхность с ростом толщины электрода. Представляет большой интерес физико-химическое обоснование минимального необходимого количества электролита в литий-серной ячейке. Кроме того, в работе показано, что результаты рутинных экспериментальных исследований методом гальваностатического циклирования могут быть с успехом использованы для углублённого анализа электрохимических процессов в литий-серных ячейках.

Практическая ценность работы заключается в разработанном программном обеспечении, которое может быть использовано при конструировании литий-серных аккумуляторов с заданными энергетическими и эксплуатационными характеристиками, а также в методологии обработки экспериментальных данных, существенно уменьшающей трудозатраты и повышающей глубину анализа результатов электрохимических исследований.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Д.В. Колосницына содержит довольно большой по объёму (однако составляющий не более четверти общего объёма) литературный обзор (глава 1), качество которого можно оценить как очень высокое. Автору удалось в краткой, но очень ёмкой форме изложить в литературном обзоре общие представления о принципах работы литий-серных аккумуляторов, показать специфику электрохимических процессов в таких системах, отразить особую роль электролита, проанализировать возможные процессы, приводящие к деградации литий-серных аккумуляторов и убедительно показать перспективность использования моделирования для оптимизации электрохимических характеристик

ЛСА. Обор написан грамотным научным языком, с использованием строгой научной терминологии и строгих формулировок; кроме того, он хорошо проиллюстрирован. Список использованных в литобзоре источников состоит из 112 наименований, включающих ключевые обзоры, фундаментальные экспериментальные исследования и работы по моделированию аккумуляторов, принадлежащие отечественным и зарубежным авторам. Помимо базовых работ, в обзоре широко представлены исследования последних 5 лет. Приведённые в обзоре сведения полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

В главе 2 исчерпывающе описаны использованные в работе материалы и методы исследования.

Глава 3 посвящена автоматизации обработки экспериментальных данных электрохимических исследований. Она включает в себя изложение методологии и описание разработанного в ходе выполнения диссертационной работы программного обеспечения (ПО) «ElChemLab, Data Analyzer», позволяющего значительно облегчить и ускорить анализ результатов, полученных при циклировании электрохимических аккумуляторов. Важным преимуществом данного программного обеспечения является отсутствие «привязки» к конкретному электрохимическому прибору, т.е. его универсальность, а также широкий набор извлекаемых при обработке характеристик. Далее в ходе выполнения диссертационной работы обработка результатов гальваностатического циклирования выполнялась с использованием разработанного автором ПО.

Глава 4 посвящена экспериментальному исследованию влияния состава и физико-химических характеристик электролитных систем на закономерности электрохимического восстановления серы и удельную энергию литий-серных аккумуляторов. Необходимость таких исследований вызвана особой ролью, которую играет электролит в работе серного электрода (по существу, жидкого катода). В ходе диссертационной работы был оценен вклад массы электролита в энергетические характеристики ЛСА и проведена теоретическая оценка влияния состава электролита на его количество, необходимое для полного электрохимического восстановления серы. В результате была предложена простая расчётная формула для определения массы электролита. Выполненные с её помощью расчёты показали, что необходимое количество электролита зависит от

молекулярной массы электролитных растворителей и фоновой соли лития, а также от концентрации последней. Выбор оптимальной концентрации фоновой соли в электролите для ЛСА составляет отдельную проблему, т.к. не может базироваться только на максимальной электропроводности. В работе показано, что величина проводимости, а также и вязкость электролита существенно изменяются в ходе заряда/разряда ячейки вследствие связывания/освобождения молекул растворителя в сольватных оболочках ионов лития в составе образующихся/исчезающих полисульфидов лития. Помимо этого, проанализирована физико-химическая природа обнаруженного экспериментально значительного влияния природы аниона фоновой соли на транспортные свойства электролитов и реакционную способность полисульфидов лития. Показано, что выбор фоновой соли является одним из важнейших вопросов при создании электролитов для ЛСА. Для детальных исследований в работе выбраны две соли – перхлорат и трифторметансульфонат лития ($LiClO_4$ и $LiCF_3SO_3$). Как было установлено, реакции электрохимического восстановления серы в ячейках с электролитом на основе $LiCF_3SO_3$ более равномерно распределяются по объёму пористого положительного электрода, что обеспечивает более глубокое восстановление серы в ходе разряда. Большое внимание уделено исследованию влияния поверхностной ёмкости положительного электрода (пропорциональной его толщине) на глубину электрохимического восстановления серы, причём, такие исследования выполнены для электролитов на основе обеих выбранных солей, $LiClO_4$ и $LiCF_3SO_3$. В результате выявлены основные закономерности изменения электрохимического поведения ячеек при варьировании поверхностной ёмкости и природы аниона фоновой соли, а также установлены оптимальные величины поверхностной ёмкости положительного электрода.

В главе 5 была разработана электрохимическая структурная модель литий-серного аккумулятора, необходимая для оценки энергетических и других эксплуатационных характеристик. Электрохимическая структурная модель подразумевает использование в расчётах набора основных характеристик исследуемых литий-серных ячеек, которые должны быть предварительно экспериментально определены. С помощью моделирования было изучено влияние различных параметров на разрядное напряжение, ёмкость и удельную энергию

ЛСА, а также на длительность циклирования. На основании результатов моделирования были получены оптимальные величины поверхностной ёмкости и содержания электролита, позволяющие достигнуть величин удельной энергии литий-серных аккумуляторов выше таковых для литий-ионных аккумуляторов.

В главе 6 описана попытка моделирования литий-серных аккумуляторов с помощью искусственных нейронных сетей. Такой подход, в отличие от электрохимического моделирования, не требует знания и точного описания процессов в системе; он базируется на моделях типа «чёрный ящик». Полученные результаты показали перспективность применения искусственных нейронных сетей для прогнозирования характеристик литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования. Это может быть использовано в системах контроля и управления аккумуляторными батареями.

Результаты исследований, представленные в главах 3-6, хорошо оформлены и наглядно проиллюстрированы таблицами и графиками.

Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных

Для электрохимических исследований в диссертационной работе использовано несколько классических вариантов электрохимических ячеек, широко используемых в мировой практике при изучении макетов аккумуляторов. Для изготовления положительных пористых серных электродов, а также для сборки электрохимических ячеек применяли общепринятые лабораторные методики и использовали соответствующее оборудование, включая перчаточные боксы с сухой атмосферой. Электрохимические измерения выполнены по стандартным методикам на современном оборудовании, а компьютерная обработка данных произведена с использованием разработанного в ходе работы ПО. При электрохимическом моделировании использовали параметры реальных литий-серных ячеек в металлополимерных корпусах (pouch cell) и применяли классические теоретические представления электрохимии (модель и теорию пористого электрода, уравнение Баттлера-Фольмера и др.). Для моделирования с помощью искусственных нейронных сетей использовали математический пакет MATLAB R2020a. Результаты обоих вариантов моделирования сопоставляли с

полученными в работе экспериментальными данными. Все полученные результаты приведены в работе в виде таблиц и графиков.

Использованные в работе методы исследования **были выбраны вполне обоснованно** и отвечают современным тенденциям в физической химии и электрохимии, а также электрохимической энергетике.

Достоверность полученных данных обеспечена применением общепринятых методов изготовления компонентов литий-серных аккумуляторов и надлежащими условиями сборки модельных ячеек, использованием высококачественных реактивов и их предварительной очисткой, применением стандартных конструкций измерительных ячеек и стандартных электрохимических методик с использованием современного оборудования и программного обеспечения. Следует подчеркнуть, что использованные в работе экспериментальные и расчётные методы исследования дали хорошо согласующиеся между собой и воспроизводимые результаты.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Характеризуя диссертационную работу Д.В. Колосницына в целом, следует отметить, что в ней представлен не только обширный экспериментальный материал, но и большой объём результатов моделирования с использованием двух различных методических подходов. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Работа написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена и хорошо проиллюстрирована. Выводы полностью соответствуют полученным автором результатам.

В то же время, некоторые фрагменты диссертационной работы вызывают вопросы и замечания, перечень которых приведен ниже.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Нельзя согласиться со сноской в примечании на стр. 34 относительно того, что в электрохимии существует некоторая путаница между понятиями ЭДС и НРЦ – они однозначно определены (см., например, Коровин Н. В. Справочник. Химические источники тока //М.: Издательство МЭИ. – 2003).

Путаница действительно встречается в некоторых статьях вследствие неглубокого понимания их авторами сути вопроса.

2. В пояснениях к уравнению 1.29 использовано понятие «идеальный источник ЭДС», требующее разъяснения.
3. В разделе 4.1 на стр.89 содержится следующая фраза: «Сольватное число иона лития в сольватном комплексе тетрасульфида лития будет определяться соотношением **сольватирующих свойств растворителей и полисульфидного аниона**, т.е. дианиона тетрасульфида. **Сольватирующие свойства АДР и анионов**, как правило, характеризуются их донорными числами». *Замечание:* вряд ли можно говорить о сольватирующих свойствах анионов, т.к. в отличие от молекулярных лигандов (растворителей, имеющих замкнутые электронные оболочки), анионы вступают с катионами в ион-ионные взаимодействия с существенным вкладом электростатических сил.
4. В разделе 4.1 на стр.89 сказано: «Однако следует иметь ввиду, что при рассмотрении сольватирующих свойств нейтральных и **кислотных лигандов** следует учитывать не только донорные числа, но и их размеры и структуру». *Замечание:* анионы не являются кислотными лигандами, это основания Льюиса.
5. Общее замечание: в работе для характеристики электролитных растворов использована молярная шкала концентраций; однако для таких систем более корректным является применение моляльной шкалы, не привязанной к плотности растворов, не всегда известной (в работе она не приводится).
6. На приведённых в работе зависимостях кулоновской эффективности от номера цикла (рис. 4.7 и 4.20) величина кулоновской эффективности зачастую превышает 100%. Как это можно объяснить?
7. Не вполне понятен смысл следующего заключения по разделу 4.3 (стр. 111): «Скорость саморазряда несколько выше в ЛСЯ с электролитами на основе перхлората лития, чем с электролитами на основе трифторметансульфоната лития. Влияние природы фоновой соли на скорость саморазряда указывает на то, что она определяется не только скоростью межэлектродного переноса полисульфидов лития, растворенных в электролите, **но и скоростью их химического взаимодействия с металлическим литиевым электродом**».

Каков возможный механизм влияния природы аниона фоновой соли на скорость взаимодействия полисульфидов с металлическим литием?

8. В работе широко используется понятие «поверхностная ёмкость», однако оно не определено ни в литературном обзоре, ни в экспериментальной части, что затрудняет понимание изложенного материала. Это термин встречается не часто, поэтому следовало бы дать ему определение. (Вообще, он представляется неудачным, т.к. вызывает ассоциации с поверхностью электрода, а не с его площадью).
9. В таблицах 4.5 и 4.6 стоило бы добавить столбец «Толщина электрода», а в тексте привести пояснения к величинам объёма жидкого электролита в ячейке, т.к. они не соответствуют приведённым в таблице 4.3 расчётным данным и изменяются парадоксальным образом с изменением поверхностной ёмкости.
10. Утверждение о том, что литий-железо-фосфатные аккумуляторы являются наиболее распространёнными (стр. 155) требует уточнения. Это действительно так в сегменте силовых аккумуляторов, тогда как среди слаботоковых лидерство по-прежнему удерживают аккумуляторы с положительным электродом на основе кобальтата лития [Blomgren G. E. The development and future of lithium ion batteries //Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Т. 164. – №. 1. – С. A5019. DOI: 10.1149/2.0251701jes].
11. Каким образом может быть найден компромисс между следующими значительно расходящимися результатами: согласно расчётам, выполненным при моделировании литий-серных ячеек с целью оптимизации их состава для достижения высоких значений удельной энергии, количество электролита в аккумуляторе не должно превышать 2 мкл/(мА·ч), тогда как расчёты по уравнению 4.1, основанные на представлениях о полной сольватации катионов лития в электролите и суммированные в таблице 4.3, дают существенно более высокие значения необходимого объёма электролита? (Для $LiClO_4$ в сульфолане – в два раза?).
12. На стр. 112 приведён следующий текст: «Удельная энергия электрохимических аккумуляторов, в том числе и ЛСА, определяется соотношением веса активных компонентов и веса вспомогательных

компонентов. **Уменьшить** это соотношение можно путём увеличения поверхностной ёмкости электродов». По-видимому, здесь допущена опечатка; вместо «уменьшить» должно быть слово «увеличить».

13. К приведённой на рис. 1.5 схеме стоило бы дать пояснения, что имеется в виду под "*n*" и "Solv". При этом далее по тексту в уравнениях использовано уже другое обозначение – "Solvent".
14. В поле рисунка 3.6 есть опечатка: цикл 150 упомянут дважды, а цикл 100 отсутствует.
15. В таблице 4.4 отсутствуют ссылки на литературные источники, из которых были взяты значения донорных чисел растворителей.
16. На стр.115-116 при обсуждении полученных зависимостей в тексте отсутствуют ссылки на соответствующие рисунки, что существенно затрудняет понимание.
17. В таблице 4.3 не указано, к чему относится ёмкостные характеристики, для которых выполнены расчёты количества электролита – к полному аккумулятору или к серному электроду.
18. На рис. 6.1 не обозначена принадлежность кривой чёрного цвета.
19. Отсылки к рисунку 6.9 в тексте (стр. 168) совершенно не соответствуют содержанию этого рисунка. Возможно, рисунок содержит существенные ошибки.

Высказанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не затрагивают основного содержания работы и выводов.

Заключение

Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе Д.В. Колосницына получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Диссертационная работа Д.В. Колосницына является законченным научным трудом, выполненным автором на высоком научном уровне. В работе приведены результаты, позволяющие квалифицировать их как существенный вклад в решение одной из актуальных проблем физической химии. Выносимые на защиту

результаты являются актуальными, достоверными и обладают научной новизной, практической и теоретической значимостью.

Диссертационная работа Колосницына Дмитрия Владимировича «Влияние состава и свойств электролитов и электродов на электрохимические характеристики литий-серных аккумуляторов. Экспериментальные исследования и моделирование **полностью соответствует** паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а также всем требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20 марта 2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что автор диссертации Колосницын Дмитрий Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Бушкова Ольга Викторовна

25 августа 2021 г.

доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), заведующая лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН),
E-mail: ovbushkova@rambler.ru; bushkova@ihim.uran.ru,
тел.: 8 (343) 362-30-36

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук
Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.
E-mail: server@ihim.uran.ru,
тел.: 8 (343) 374-5219, факс: (343) 374-4495
сайт организации: http://www.ihim.uran.ru/

Подпись Бушковой Ольги Викторовны
заверяю,
директор ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук Кузнецов М.В.

25 августа 2021 г.