

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 учёной степени кандидата химических наук по специальности
1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Д.В. Колосницына посвящена исследованию одной из наиболее многообещающих электрохимических систем для накопления энергии – литий-серным аккумуляторам. Среди наиболее важных характеристик аккумуляторов их удельная энергия занимает особое положение, т.к. именно эта характеристика определяет длительность автономной работы устройств без подзаряда. Именно из-за своей высокой удельной энергии литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) завоевали такую популярность, а годовой объем их производства сегодня превышает 300 ГВт*ч. Однако, энергозапас таких систем, увеличившись с момента их коммерциализации почти втрое, сегодня практически достиг своего предела – наиболее энергоёмкие ЛИА демонстрируют удельную энергию до 250-280 Вт*ч/кг. Несмотря на столь высокие показатели, уже находится немало приложений, как гражданских, так и специальных, где энергозапаса ЛИА недостаточно. Именно это заставляет искать новые электрохимические системы для накопления энергии, а система Li – S теоретически может позволить повысить удельную энергию аккумуляторов в несколько раз. Несмотря на свою привлекательность, физикохимия процессов, протекающих внутри литий-серных аккумуляторов (ЛСА) разнообразна и сложна, и существует немало проблем, препятствующих успешной разработке и внедрения ЛСА. Следует особо отметить, что состав неводных растворов электролитов оказывает огромное влияние на поведение ЛСА. В этой связи актуальность рассматриваемой диссертации крайне высока.

Работа выполнена на хорошем методическом уровне и с привлечением необходимых методов физико-химического анализа. Достоверность результатов работы не вызывает сомнений, а научный уровень подтверждается тем фактом, что часть результатов опубликована в наиболее уважаемых электрохимических журналах *Electrochimica Acta* и *Journal of Power Sources*. Научная новизна заключается в том, что в работе впервые изучено влияние концентрации и вида анионов электролита на глубину и скорость электрохимического восстановления серы, а также показано, что крайне важным является количество электролита в ячейке, т.к. полное восстановление серы может быть достигнуто лишь при полной сольватации ионов лития, входящих в состав фоновых солей и образующихся полисульфидов. Неполное восстановление серы в цикле разряда ЛСА является одной из ключевых проблем разработки таких аккумуляторов, поэтому указанные результаты не только интересны с фундаментальной точки зрения, но и имеют большую практическую значимость. Еще одним важным аспектом, также подчеркивающим практическую значимость данной работы, является то, что автором впервые была показана возможность прогнозирования характеристик ЛСА с помощью искусственных нейронных сетей, что представляет интерес для разработки систем контроля и управления (СКУ, или BMS в англоязычной литературе) для ЛСА, разрядная кривая которых сложна и непохожа на таковую для ЛИА. В целом сочетание современных математических методов, примененных автором, с традиционными электрохимическими исследованиями выгодно выделяет данную работу с ее междисциплинарным подходом.

Текст работы написан хорошим языком с крайне небольшим количеством опечаток и ошибок. Работа имеет традиционную структуру и включает введение, обзор литературы, главы, описывающие экспериментальную методологию, результаты и их обсуждение и выводы. Не считая одного замечания (см. ниже), выбранное автором деление на главы представляется

удачным.

Несмотря на общее хорошее впечатление от диссертационной работы, есть ряд вопросов, замечаний и пожеланий, сформулированных ниже.

1. Для приготовления серных электродов автор в качестве связующего использует поли(этиленоксид) (ПЭО). Интересно, чем вызван выбор именно этого связующего, которое в литий-ионных системах используют в составе положительного электрода лишь в случае работы с твердотельными аккумуляторами, а при применении растворов электролитов к катодному материалу добавляют поливинилиденфторид или карбоксиметилцеллюлозу. Есть ли сведения о химической устойчивости ПЭО в присутствии интермедиатов, получающихся при разряде литий-серного аккумулятора?
2. В экспериментальной части указаны условия, при которых регистрировали спектры электрохимического импеданса (раздел 2.4, стр. 65). Исходя из того, что амплитуда возмущения указана в мА, можно предположить, что при разряде/заряде ячейек постоянным током периодически, не прекращая цикл, проводили измерения импеданса. При этом из чтения текста работы осталось неясным, какие именно результаты получены с использованием метода импедансной спектроскопии.
3. Автором был проделан поистине большой труд по созданию пакета для обработки электрохимических данных. Следует отметить, что разработанный код защищен официальными свидетельствами Роспатента, что отражено в автореферате, но почему-то не отмечено в описании практической значимости (речь о разработке ПО там идет, но не упомянуто, что ПО зарегистрировано). Однако я вынужден сказать, что с точки зрения физической химии результат этого труда не представляется важным, и поэтому выделение описания разработанного пакета в отдельную главу (Глава 3) не представляется удачным. Тем более, что представленное описание структуры и наследования классов, алгоритмики, структуры данных и т.п., по моему мнению, достаточно поверхностное. На мой взгляд, было бы правильнее сделать более сжатое описание (главным образом содержание раздела 3.2 – все расчетные формулы) и разместить его в экспериментальной части работы (Глава 2). Нельзя не согласиться с автором, что ряд стандартных программных пакетов не позволяет автоматически вычислять целый ряд параметров, в связи с чем исследователи проводят дополнительные расчеты с помощью различных инструментов (Origin, IgorPRO, Matlab, библиотека Scipy для Python и пр.). Но, как бы то ни было, это лишь техническая часть, не относящаяся напрямую к физической химии.
4. На стр. 80 автор описывает метод расчета внутреннего сопротивления, основанный на сопоставлении напряжения в ячейке, находящейся в одинаковом зарядовом состоянии в цикле разряда и заряда. Этот подход использует упомянутое в тексте предположение, что перенапряжения на разных полуциклах (разряд и заряд) одинаковы по абсолютной величине. Как отмечает сам автор, это достаточно грубое предположение. Делалась ли попытка сопоставить полученные таким образом внутренние сопротивления с таковыми, измеренными независимым способом, например, при помощи спектроскопии импеданса при переменном возмущении тока (без прекращения цикла разряда/заряда)?
5. Интересно, почему на разрядных кривых литий-серных ячейек наблюдается минимум напряжения при переходе от первой ко второй стадии (см. например, рис. 4.1)?
6. На рис. 4.5а показано, что разрядная емкость в высококонцентрированном растворе LiClO_4 (2.8 М) сначала растет, а затем падает, что не наблюдается для других

концентраций. С чем это может быть связано?

7. На рис. 4.5б для двух концентраций LiSO_3CF_3 (0.7 и 1.5M) разрядная емкость претерпевает резкое падение после определенного числа циклов, а для других концентраций (0.5 и 1M) – нет. Насколько воспроизводимо такое поведение?
8. Для определения оптимальной с точки зрения глубины восстановления массовой загрузки серы на единицу площади электрода автор проводит циклический разряд/заряд при одинаковых значениях плотности тока. Почему был сделан выбор в пользу таких экспериментов, а не выполнено циклирование при одинаковом токе в расчете на 1 г серы?
9. В качестве дополнительного пожелания можно высказать то, что было бы интересно дополнить выводы, сделанные на основе электрохимических данных, результатами инструментального физико-химического анализа электродов после циклирования (например, результатами электронной микроскопии и др. методов)

Кроме указанных выше замечаний и вопросов по содержанию работы, есть ряд технических и терминологических недочетов, которые бросились в глаза при чтении диссертации:

1. В тексте иногда встречаются повторы. Например, фрагмент текста о стр. 8, последний абзац, повторяет текст на стр. 7, третий абзац. Другим примером являются рис. 2.2 и 5.2, которые повторяют друг друга.
2. В подписи к рис. 1.4 автор описывает разрядные кривые для ячеек «с серой различной размерности». Надо полагать, что имеются в виду частицы серы с различным средним размером и хочется верить, что они все трехмерны.
3. Рисунок 1.5 скорее является серией уравнений реакций, которые, кстати, на нем также пронумерованы (ур-я 1.9 – 1.14), нежели чем рисунком.
4. На рис. 1.7 в подписи упоминаются параметры цепи, которых нет ни на самой схеме, ни в тексте (V_t и I_L)
5. На стр. 45 автор говорит об описанной в литературе модели, напряжение в которой рассчитывалось лишь с использованием уравнения Нернста. При этом говорится, что «напряжение включало в себя только концентрационное перенапряжение, рассчитанное с использованием уравнения Нернста». Несмотря на то, что можно понять, что имелось в виду, выражение «концентрационное перенапряжение» здесь не уместно, т.к. этот термин относится к электродной кинетике, в то время как уравнение Нернста описывает только термодинамический аспект.
6. Не вполне понятно, почему автор включил упоминания о квантово-химических расчетах (ссылки 110 и 111 на стр. 50) в главу о моделях на базе эквивалентных электрических цепей.
7. В главе 2.1 следовало бы чуть подробнее пояснить, что такое «металлополимерный материал» (можно догадаться, но не сразу, т.к. разные группы называют его по-разному; например, в обиходе нашей лаборатории его чаще называют «ламинат», а кто-то говорит о «кофейных мешках» и т.д.)
8. На стр. 97 приведено уравнение реакции полисульфидов лития с анионом PF_6^- . К сожалению, не приведена ссылка на источник, откуда взята информация.
9. Рисунки 4.3-4.9, 4.10-4.15, 4.16-4.21 даны группами, в которых один рисунок следует за другим. Чтение оказывается крайне неудобным, т.к. текст сильно разнесен с рисунком.
10. На стр. 113 автор говорит о «рассеивающей способности» растворов. Автор поясняет, о чем речь, однако термин выбран не самый удачный
11. Также неудачным представляется использование термина «поверхностная разрядная емкость». Как можно понять из текста, что под этим понятием автор подразумевает теоретическую электрохимическую емкость, рассчитанную исходя

- из массовой загрузки серы и нормированную на геометрическую площадь. Так что в термине было бы предпочтительно добавить слова «расчетная» или «теоретическая», т.к. без этого графики зависимости емкости от емкости немного путают (например, рис. 4.11). Вообще, определение оптимальной массовой загрузки было бы более легко воспринимаемо, если графики были бы построены в координатах «% использования серы от массовой загрузки».
12. В уравнении 5.20 речь должно быть идет о среднем разрядном напряжении, что не отмечено в расшифровке.
13. На рис. 5.10 удельная энергия систем Li | LFP и Li | NMC показана, как независимая от поверхностной емкости, что безусловно не так. Следовало бы сделать оговорку, что это показано лишь для сравнения (в реальности указанные энергии также достигаются при оптимальной массовой загрузке и толщине электродов, соответствующих емкости около 4 мАч/см²).
14. На рис. 6.1 отсутствует подпись к черной кривой
15. В списке литературы ссылки на научную периодику оформлены не единообразно. Для ряда ссылок (см., например, ссылки 3, 9, 21, 31, 34, 38, 50, 51, 54, 56, 58, 59...) первый автор указан как в списке авторов, так и перед названием статьи. В других ссылках такого нет.

Заключение

Несмотря на высказанные замечания, работа без сомнения представляет собой целостное современное научное исследование. Результаты работы можно использовать для решения актуальных задач в области разработки новых перезаряжаемых ХИТ, а именно для оптимизации удельной энергии разрабатываемых литий-серных аккумуляторов, а также для создания алгоритмов СКУ таких электрохимических накопителей энергии. По уровню полученных результатов, их новизне, актуальности и значимости представленная полностью соответствует 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.), а ее автор Колосницын Дмитрий Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

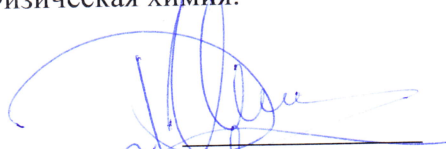
Официальный оппонент
Иткис Даниил Михайлович

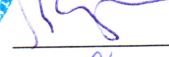
кандидат химических наук (02.00.21 - Химия твердого тела, 02.00.05 - Электрохимия),
заведующий лабораторией химических источников тока Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН),
E-mail: d.itkis@chph.ras.ru,
тел.: 8 (495) 939 7959.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, д.4.
E-mail: icp@chph.ras.ru,
тел.: 8 (499) 137-29-51,
сайт организации: <http://www.chph.ras.ru/>

Подпись Иткиса Даниила Михайловича
заверяю,
учёный секретарь ФИЦ ХФ РАН
к.ф.-м.н.




«24» августа 2021 г.

 / М.Н. Ларичев
«24» августа 2021