

Ученому секретарю диссертационного совета Д 24.1.218.02
при ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук
к.х.н. Цыпышевой И.П.

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы

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

Заметной тенденцией развития мировой экономики в последние годы является переход к новым источникам энергии и ее цифровизация, что обуславливает бурное развитие таких инновационных областей техники, как электротранспорт, альтернативная и распределенная энергетика, а также информационные сети и телекоммуникации, которое, в свою очередь, невозможно без использования автономных накопителей энергии, основным из которых являются батареи на основе электрохимических аккумуляторов. Специфика указанных областей применения обуславливает высокие требования к накопителям и является стимулом для исследователей и разработчиков аккумуляторов. В частности, задача создания аккумулятора, сочетающего высокую удельную энергоемкость и безопасность в эксплуатации, до сих пор является нерешенной. Перспективным путем решения данной проблемы является разработка аккумуляторов системы «литий-сер». Тема диссертационной работы Д.В. Колосницына связана с созданием литий-серных аккумуляторов (ЛСА) с максимально достижимой практической удельной энергией, высокой мощностью и возможностью длительного циклирования, что пока является нерешенной задачей и в силу этой причины обуславливает ее несомненную **актуальность**.

Цель и сформулированные в соответствии с ней **задачи** диссертационной работы полностью соответствуют выбранной тематике и включают в себя как экспериментальные исследования, так и математическое моделирование. В ходе выполнения работы проведены:

– экспериментальное исследование влияния состава электролитов, соотношения «электролит/сер» и поверхностной емкости серного катода на электрохимическое поведение литий-серных ячеек;

- разработка методологии и программного обеспечения обработки больших массивов экспериментальных данных;
- разработка моделей, применимых не только для оценки влияния различных факторов на параметры электрохимической системы, но и для расчета и прогнозирования характеристик ЛСА на основе заданных условий и параметров, а также потенциально для использования в системах контроля и управления аккумуляторных батарей.

Научная новизна работы выражена, во-первых, в проведенном исследовании влияния фоновых солей на глубину и скорость электрохимического восстановления серы, одним из результатов которого является выведенная автором формула для расчета количества электролита, необходимого для обеспечения полного электрохимического восстановления серы при разряде аккумулятора. Во-вторых, автором предложен механизм начального снижения емкости ЛСА при его циклировании вследствие пассивации лицевой поверхности катода, обусловленной перераспределением серы по его объему из-за подвижности полисульфидов лития. Кроме того, автором впервые показана возможность прогнозирования характеристик ЛСА с помощью искусственных нейронных сетей. Весомость научного вклада автора исчерпывающе подтверждается 8 публикациями в авторитетных российских и международных периодических научных изданиях, а также 9 докладами на всероссийских и международных конференциях.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается большим объемом проведенных электрохимических исследований, включающих в себя гальваностатическое циклирование и спектроскопию электрохимического импеданса. Для оценки энергетических и ресурсных характеристик автором разработана электрохимическая структурная модель ЛСА, состоящая из нескольких подмоделей. Моделирование характеристик ЛСА произведено с использованием нейронных сетей двух типов. Верификация результатов моделирования показала достаточно высокую точность и сходимость с экспериментально полученными данными.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы Д.В. Колосницына, имеют большое **практическое значение**. Установленные закономерности и разработанные модели облегчают разработчикам задачу создания высокоэнергоемкого ЛСА благодаря установленным автором:

- оптимальным значениям и соотношениям поверхностной емкости серных электродов и необходимого количества электролита;

– зависимостям кулоновской эффективности положительного электрода, его разрядной емкости и ее изменения в ходе циклирования от поверхностной емкости в различных электролитах;

– зависимостям закономерностей электрохимического восстановления серы и удельной энергии ЛСА от природы и концентрации электролита.

Специфика литий-серной системы и ее принципиальное отличие от литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) заключается в более значительной роли электролита. Электролит в ЛСА не только обеспечивает протекание электрохимических реакций и межэлектродный ионный перенос, но и является растворителем серы и полисульфидов лития, образующихся при электрохимическом восстановлении серы (разряд ЛСА) и окислении сульфида лития (заряд ЛСА). Протекающие в ЛСА процессы намного сложнее, чем в ЛИА, поэтому оптимизация составных компонентов ЛСА и контроль его состояния являются до сих пор не решенной практической задачей. Созданный Д.В. Колоснициным задел в виде экспериментальных данных и результатов моделирования зарядно-разрядных процессов, протекающих в ЛСА, позволяет сделать значительный шаг навстречу разработке и коммерциализации ЛСА для различных областей практического применения.

Дополнительным подтверждением практической направленности рассматриваемой работы являются результаты в виде разработанных соискателем компьютерных программ «ElChemLab, Data Analyzer» и «ElChemLab, Battery Designer», первая из которых позволяет уменьшить трудозатраты и повысить глубину анализа результатов электрохимических исследований, а вторая может быть использована при конструировании ЛСА с заданными энергетическими и эксплуатационными характеристиками. Кроме того, автор внес весомый вклад при выполнении ряда работ в рамках государственного задания, грантов РФФИ и РНФ, а также аванпроекта ФПИ «Заряд-А», результаты которого подтвердили возможность создания ЛСА, по удельной энергоемкости существенно превосходящих современные ЛИА.

Диссертационная работа Д.В. Колосницина выполнена на уровне международных стандартов, а ее направленность находится в русле мировых тенденций в электрохимической энергетике. Содержимое автореферата в полной мере отображает как научную и практическую значимость работы, так и весомый личный вклад автора в создаваемый в ведущих странах мира задел в области разработки высокоэнергоемких ЛСА.

Хочется отметить два момента в содержимом автореферата, нуждающихся, на наш взгляд, в дополнительных пояснениях:

- на рисунке 13 (страница 21 автореферата) представлены зависимости удельной весовой энергии ЛСА а) от поверхностной емкости положительного электрода при различном количестве электролита и б) от количества электролита при различной поверхностной емкости положительного электрода. Показаны оптимальные соотношения указанных параметров, необходимые для достижения максимально возможной практической удельной энергии ЛСА, но отсутствуют сведения о составе (соль, растворитель) и концентрации электролита, которые могут оказывать существенное влияние на энергетические параметры ЛСА;
- там же. Известно, что уменьшение количества электролита по отношению к закладке серы способствует повышению удельной энергии ЛСА, но негативно влияет на циклический ресурс и мощность аккумулятора. Производилась ли оценка оптимального содержания электролита с учетом указанных эксплуатационных параметров, или это будет предметом дальнейших исследований?

Кроме того, в некоторых местах автореферата встречаются единичные опечатки, не искажающие смысла написанного и не влияющие на благоприятное впечатление от квалифицированной и грамотно оформленной работы, равно как и на общую высокую оценку исследования и достоверность полученных результатов. В связи с этим, диссертационная работа Колосницына Дмитрия Владимировича «Влияние состава и свойств электролитов и электродов на электрохимические характеристики литий-серных аккумуляторов. Экспериментальные исследования и моделирование» в полной мере удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 20.03.2021); она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная проблема поиска взаимосвязи между физико-химическими свойствами электролитных систем и удельной энергией ЛСА, а также изложены новые научно обоснованные технические решения, которые могут быть использованы при разработке инновационных энергонакопителей, существенно превосходящих существующие по уровню удельной энергоемкости, что в конечном итоге способствует формированию задела для лидерства России в сферах электротранспорта и автономной энергетики. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных

результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору, Колосницыну Дмитрию Владимировичу, ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Клюев Владимир Владимирович, кандидат химических наук (специальность 02.00.05 – Электрохимия), ведущий консультант Центра развития перспективного материаловедения направления химико-биологических и медицинских исследований. E-mail: KlyuevVV@fpi.gov.ru; тел.: 8 (977) 715-21-08.

Фонд перспективных исследований. Адрес: 121059, г. Москва, Бережковская наб., д. 22, стр. 3. Тел.: 8 (499) 418-00-25, e-mail: fpi@fpi.gov.ru, сайт: www.fpi.gov.ru.

09.08.2021г.

Клюев В.В.

Я, Клюев Владимир Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой докторской диссертации 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

Подпись Клюева В.В. заверяю:

Заместитель руководителя управления
обеспечения деятельности – начальник отдела
развития информационных систем,
кадрового и документационного обеспечения



Пузиков К.В.