

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.218.02
(Д 002.198.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15 сентября 2021 г. № 61

О присуждении Колосницыну Дмитрию Владимировичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние состава и свойств электролитов и электродов на электрохимические характеристики литий-серных аккумуляторов. Экспериментальные исследования и моделирование» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 30 июня 2021 г. (протокол заседания № 57) диссертационным советом 24.1.218.02 созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом №370/нк от 20 декабря 2018 года).

Соискатель Колосницын Дмитрий Владимирович, «4» июля 1979 года рождения. В 2002 году соискатель окончил факультет авиационного приборостроения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». С 2015 г. по 2018 г. соискатель был прикреплен к лаборатории электрохимии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения

Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН) для выполнения диссертации на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия без освоения программ подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре. С июня 2020 г. по настоящее время работает научным сотрудником лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории электрохимии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Кузьмина Елена Владимировна, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Бушкова Ольга Викторовна – доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук;

Иткис Даниил Михайлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химических источников тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Д.х.н. Бушкова Ольга Викторовна в своем положительном отзыве приводит следующие замечания:

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, растворённых 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.А5019. 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 относятся 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.

К.х.н. Иткис Даниил Михайлович в своем положительном отзыве приводит следующие замечания:

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 ячеек 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 ячеек 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 M) 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 1.5 M) разрядная емкость претерпевает резкое падение после определенного числа циклов, а для других концентраций (0.5 и 1 M) – 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 идти 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.

В отзывах официальных оппонентов дано заключение, что диссертационная работа Колосницына Дмитрия Владимировича представляет собой целостное современное научное исследование, результаты которого вносят существенный вклад в решение одной из актуальных проблем физической химии. Представленная диссертация по уровню полученных результатов, их новизне, актуальности и значимости 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 (Химические науки).

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва, в своём положительном отзыве, подписанном Скундиным Александром Мордухаевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории процессов в химических источниках тока и

Куловой Татьяной Львовной, доктором химических наук, заведующей лабораторией процессов в химических источниках тока и утвержденном и.о. директора ИФХЭ РАН доктором химических наук, профессором Буряком Алексеем Константиновичем, указала, что представленная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физико-химических основ химических источников тока.

В отзыве ведущей организации приведены следующие замечания:

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 единообразия 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.

В заключении отмечается, что замечания носят частный характер и не умаляют научную значимость диссертационной работы. Представленная работа полностью отвечает требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в редакции 20.03.21), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Отзыв обсуждён на заседании секции «Электрохимия» при Учёном совете ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (протокол № 6, от 06 июля 2021 г.)

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus, опубликовано 7 работ. Результаты работы представлены на 9 Международных и Всероссийских конференциях.

В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационного исследования: представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах и тезисов докладов в сборниках научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kuzmina, E.V. Sulfur redistribution between positive and negative electrodes of lithium-sulfur cells during cycling / E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, D.V. Kolosnitsyn, L.V. Sheina, N.V. Shakirova, V.S. Kolosnitsyn // Power Sources. – 2018. – V. 400. – P. 511-517.
2. Karaseva, E.V. The mechanism of effect of support salt concentration in electrolyte on performance of lithium-sulfur cells / E.V. Karaseva, E.V. Kuzmina, D.V. Kolosnitsyn, N.V. Shakirova, L.V. Sheina, V.S. Kolosnitsyn // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 296. – P. 1102-1114
3. Kuzmina, E.V. Mitigating strategy in lithium dendrite formation in a Li-S cell in accelerated cycling tests / E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, A.L. Ivanov, D.V. Kolosnitsyn, S.E. Mochalov, R.V. Kumar, V.S. Kolosnitsyn // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 327. – P. 135007

4. Колосницын, Д.В. О возможности моделирования разрядных характеристик литий-серных аккумуляторов с использованием нечётких нейронных сетей / Д.В. Колосницын, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын // Электрохимия. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 190-194.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Кострюковой Натальи Викторовны**, кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры безопасности производства и промышленной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». Отзыв положительный, содержит следующее замечание:

«..К недостаткам работы можно отнести то, что в качестве растворителя в исследуемых электролитах изучен лишь один растворитель – сульфолан. Было бы хорошо, если бы в диссертации была показана применимость предложенного подхода для электролитов на основе растворителей другой природы».

2. **Фетисова Владимира Станиславовича**, доктора технических наук, профессора, профессора кафедры информационно-измерительной техники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет». В положительном отзыве содержатся вопросы, связанные с оценкой зарядового состояния ячеек с помощью системы ANFIS:

1) Были ли попытки использовать в качестве одной из входных переменных внутреннее сопротивление ячейки? Почему автор отказался от такого варианта?

2) Как ANFIS-система может учитывать условия эксплуатации аккумулятора (температуру, токи заряда-разряда и т.д.) ?

3. **Зимина Юрия Степановича**, доктора химических наук, профессора, заместителя заведующего кафедрой физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

- 1) Не изучено влияние природы апротонных диполярных растворителей на сольватацию полисульфидов лития и состав образующихся сольватных комплексов.
- 2) При изложении раздела «Степень достоверности и апробация результатов» автор ограничился лишь информацией об апробации результатов, которая лишь отчасти характеризует их достоверность. Вопросы, связанные с достоверностью полученных результатов, методами её подтверждения, следовало бы рассмотреть в рецензируемой работе.

4. **Иванищева Александра Викторовича**, доктора химических наук, профессора кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского». Отзыв положительный, содержит следующее замечание:

«...При анализе закономерностей изменения электрохимических характеристик ЛСА в автореферате представлено обсуждение возможной эволюции морфологического состояния электродов. В то же время, не представлено никаких данных исследования морфологии их поверхности на различных этапах электрохимического функционирования. Для большей убедительности сделанных выводов следовало бы привести данные электронной микроскопии с анализом элементного химического состава поверхности электродов методом EDS».

5. **Чернышова Вячеслава Васильевича**, кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника АО "Энергия" (г. Елец). Отзыв положительный, содержит следующее замечание:

«...не приведено сравнение расчётных и реально достигнутых характеристик прототипов литий-серных аккумуляторов».

6. **Клюева Владимира Владимировича**, кандидата химических наук, ведущего консультанта Центра развития перспективного материаловедения направления химико-биологических и медицинских исследований, Фонда Перспективных Исследований. Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

1) На рисунке 13 (страница 21 автореферата) представлены зависимости удельной весовой энергии ЛСА а) от поверхностной ёмкости положительного электрода при различном количестве электролита

и б) от количества электролита при различной поверхностной ёмкости 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

2) 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 учётом указанных эксплуатационных параметров, или это будет предметом дальнейших исследований?

7. **Гаркушина Ивана Кирилловича**, доктора химических наук, профессора кафедры общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет». Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

1) На стр. 9 приведены только равновесия в растворах, а электродные реакции не показаны.

2) Наименование вертикальных осей координат на рис. 3-5, 7-9, 10, 11, 13, 14 приведены выше рисунков, а не вдоль осей.

8. **Жданова Василия Валериевича**, кандидата химических наук, заведующего лабораторией литий-ионных технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук. Отзыв положительный, содержит следующее замечание:

«...В связи с тем, что основным недостатком литий-серного аккумулятора является малый ресурс, представляет интерес в дальнейших исследованиях рассмотреть влияние состава и структуры положительного электрода, влияния состава электролита на потерю электрической ёмкости в процессе длительного циклирования».

9. **Евщик Елизаветы Юрьевны**, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории твердотельных электрохимических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук. Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

- На странице 6 написано, что обсуждение результатов в диссертации отражено в главах 3-6, однако в тексте автореферата упоминается только третья глава. Конечно, можно догадаться, что остальные главы тоже отражены в тексте автореферата, но это не совсем очевидно.

- В тексте автореферата приведены равновесные реакции электролитных растворов на основе LiClO_4 . Какие реакции происходят в электролитных растворах на основе амидов лития?

- Из текста автореферата неясно, каким образом было показано, что основными параметрами, влияющими на удельные характеристики литий-серных аккумуляторов, являются поверхностная ёмкость положительного электрода и количество электролита?

10. **Недолужко Алексея Игоревича**, кандидата биологических наук, ведущего аналитика Center for Energy Science and Technology Сколковского института науки и технологий. Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

1) На рисунках 3, 7, 10 автореферата показано изменение разрядной ёмкости ЛСА при их циклировании. Все эксперименты выполнялись в литий-серных ячейках с металлическим литием в качестве отрицательного электрода. Известно, что такой анод подвержен деградации в процессе циклирования, но в тексте автореферата все наблюдавшиеся закономерности связываются с изменениями в электролите и положительном электроде. Может ли деградация литий-металлического электрода влиять на приведённые на этих рисунках экспериментальные кривые?

2) На рисунках 2, 6, 8 автореферата приведены формулы для полиномиальной регрессии экспериментальных кривых. Означают ли эти формулы, что для показанных результатов автор проводил моделирование в рамках структурной модели ЛСА? Есть ли у коэффициентов формул физический смысл, или же это чисто эмпирические значения?

3) На рисунке 3 автореферата одна из экспериментальных кривых (соответствующая концентрации соли 2.4М) выпала из общей наблюдаемой закономерности, причём стабильность ЛСА для данной концентрации оказалась значительно лучше (!) по сравнению с результатами, полученными для всех остальных исследованных концентраций соли. Воспроизводится ли этот эффект? Если да, то какое его возможное объяснение? (Если не воспроизводится, то, видимо, следовало бы исключить эту зависимость из рисунка).

11. **Ярославцевой Татьяны Владимировны**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории перспективных функциональных материалов для химических источников тока Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук. Отзыв положительный, содержит следующие замечания:

- 1) Количество электролита приводится в табл. 2 в г/А·ч, в выводе – 4 мкл/мА·ч, неясно, что именно имеется ввиду.
- 2) Как варьировали поверхностную ёмкость положительного электрода?

12. **Япрынцева Ольга Альбертовна**, кандидата химических наук, начальника инженерно-производственного центра АО «Башкирская содовая компания». Отзыв положительный, содержит следующее замечание:

«... К недостаткам работы можно отнести то, что, хотя в диссертации достаточно много внимания уделено процессам, происходящим в пористых положительных катодах, никаких экспериментальных исследований данных электродов не производилось».

В отзывах отмечается актуальность, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, что ее автор, Колосницын Дмитрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что **Бушкова Ольга Викторовна** – 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 является высококвалифицированным специалистом в области физической химии,

специализирующимся в области физических процессов протекающих в электрохимических аккумуляторах.

Иткис Даниил Михайлович – кандидат химических наук (02.00.21 – Химия твёрдого 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, является высококвалифицированным специалистом в области физической химии, является одним из немногих исследователей в России, имеющих публикации по литий-серным аккумуляторам.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук ведутся научные исследования по научным направлениям, соответствующим теме диссертационного исследования: физической химии, электрохимии, химического сопротивления материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые изучено влияние концентрации и природы аниона фоновых солей электролитов на глубину электрохимического восстановления серы в литий-серных аккумуляторах, предложена формула для расчёта минимального количества электролита необходимого для полного электрохимического восстановления серы в литий-серных аккумуляторах, исходя из концентрации фоновой соли в электролите и состава сольватных комплексов полисульфидов лития, образующихся на первой стадии электрохимического восстановления серы;

показана возможность прогнозирования изменения характеристик литий-серных аккумуляторов в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования с помощью моделей на основе искусственных нейронных сетей;

обнаружено, что скорость и глубина электрохимических превращений серы и полисульфидов лития – промежуточных продуктов её восстановления в литий-серных аккумуляторных ячейках определяется природой аниона фоновых солей и уменьшается с увеличением их основности;

разработаны методология и программное обеспечение, позволяющее на основании экспериментальных данных, полученных с батарейных тестеров различных производителей, рассчитывать параметры аккумуляторов: разрядную и зарядную ёмкости, среднее разрядное напряжение, внутреннее сопротивление, кулоновскую и энергетическую эффективность циклирования, длительность циклирования, скорость изменения толщины электродов в процессе циклирования; производить визуализацию результатов исследований; строить функциональные зависимости, усреднять экспериментальные данные параллельных исследований.

Теоретическая значимость исследования заключается в: установлении механизма влияния состава электролита на закономерности электрохимических превращений серы и полисульфидов лития в пористых электродах, выявлении взаимосвязей между физико-химическими свойствами электролитов, электродов и удельной энергией литий-серных аккумуляторов, объяснении причин колоколообразной формы зависимостей ёмкости литий-серных ячеек от толщины серных электродов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработана и внедрена в лабораторную практику методология и программное обеспечения для обработки данных экспериментальных исследований процессов в электрохимических ячейках методом гальваностатического циклирования и расчёта ожидаемых энергетических и эксплуатационных характеристик литий-серных аккумуляторов на основе характеристик электродных материалов и электролитов. Разработанные модельные подходы для прогнозирования изменений характеристик и определения зарядового состояния литий-серных

аккумуляторов в процессе их циклирования могут быть использованы в системах контроля и управления аккумуляторными батареями на их основе.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

экспериментальная работа выполнена с применением современных методов изготовления литий-серных ячеек и их компонентов, использованием высококачественных, предварительно очищенных реактивов. Исследования проводились с применением общепринятых конструкций электрохимических ячеек и стандартных методик с использованием современного оборудования и программного обеспечения. Используемые в работе экспериментальные и расчётные методы исследования дали хорошо согласующиеся между собой и воспроизводимые результаты;

идея работы базируется на проблемах, выявленных при анализе современной отечественной и зарубежной литературы, посвящённой изучению процессов, протекающих в литий-серных электрохимических ячейках и их моделированию;

использованы современные данные научных исследований по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных изданиях;

использованы современные системы сбора и обработки информации: электронные базы данных Scopus (Elsevier), Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты книг и статей в журналах.

Личный вклад соискателя состоит в:

поиске и анализе современной литературы по теме исследования, формулировке цели и задач диссертационной работы; в разработке специализированного программного обеспечения для обработки результатов исследований гальваностатического зарядно-разрядного циклирования электрохимических ячеек («ElChemLab, Data Analyzer», свид. № 2019611773 РФ), а также программного обеспечения для моделирования энергетических и эксплуатационных характеристик литий-серных аккумуляторов («ElChemLab, Battery Designer», свид. № 2019611983 РФ); изучении влияния

состава электролитов и электродов на глубину электрохимического восстановления серы; выявлении взаимосвязи между составом электролитов и свойствами электродов с закономерностями физико-химических и электрохимических процессов в литий-серных ячейках; выведении формулы для расчета минимально необходимого для полного электрохимического восстановления серы количества электролита; оценке влияния состава и свойств электролитов на удельные характеристики литий-серных аккумуляторов (ЛСА) и прогнозировании изменений характеристик ЛСА в процессе гальваностатического циклирования.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний. Соискатель Колосницын Д.В. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

На заседании 15 сентября 2021 г. диссертационный совет принял решение: за решение задачи установления взаимосвязи между физико-химическими свойствами электролитных систем, электродов и удельной энергией литий-серных аккумуляторов, а также научно обоснованные решения, которые могут быть использованы при разработке инновационных электрохимических аккумуляторов, существенно превосходящих существующие по уровню удельной энергии присудить Колосницыну Дмитрию Владимировичу учёную степень кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного
совета 24.1.218.02, д.х.н., проф.

/ Хурсан Сергей Леонидович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.218.02, к.х.н.

/ Цыпышева Инна Петровна

15.09.2021