

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Захарченко Татьяны Константиновны
на тему: «Влияние растворителя электролита на механизм процессов
разряда литий-кислородного аккумулятора»
по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела»,
02.00.05 – «электрохимия».

Актуальность избранной темы. Совершенствование технологий электрохимического хранения энергии является необходимым условием успешного развития формирующихся рынков электромобилей и возобновляемой энергетики. На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы обеспечивают наиболее высокую удельную энергию, но возможности дальнейшего прогресса в этой области ограничены, так как емкость таких аккумуляторов уже приближается к теоретическому пределу. Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) являются многообещающей альтернативой, способной увеличить удельную энергию батареи с ~ 300-350 Втч/кг (целевой показатель для Li-ионных аккумуляторов, установленный рядом промышленных компаний) до ~ 1000 Втч/кг. Однако, несмотря на многолетние исследования Li-кислородных аккумуляторов, эта технология пока не вышла за пределы лабораторий, что обусловлено рядом труднопреодолимых проблем, связанных с особенностями протекания электрохимических процессов в этих системах. Работа Захарченко Т.К. вносит существенный вклад в понимание влияния растворителя электролита на скорость и механизм электрохимических и химических реакций, происходящих при разряде ЛКА, установление механизмов кристаллизации продуктов реакции восстановления кислорода в зависимости от плотности тока и природы растворителя, причин пассивации электродов и сопутствующего снижения емкости. Полученные в ходе работы знания

несомненно будут полезны для разработки новых положительных электродов ЛКА с оптимальной структурой и поиска новых составов электролитов, что в будущем может стать основой коммерчески привлекательной технологии ЛКА. Актуальность выбранной темы в контексте фундаментального понимания электрохимических процессов в сложных гетерогенных системах и в контексте прогресса в индустрии электрохимических накопителей в РФ не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Научные задачи в диссертации Захарченко Т.К. сформулированы на основании детального литературного обзора, включающего 170 ссылок, в первую очередь на публикации последних лет, отражающие современное состояние исследований ЛКА. Литературный обзор охватывает все актуальные разделы, связанные с функционированием ЛКА, а именно механизмы реакции восстановления кислорода (РВК), влияние природы растворителя на механизм РВК, пассивацию поверхности электрода продуктами разряда ЛКА, деградацию растворов электролитов, процессы осаждения, формы роста и механизмы формирования пероксида лития, а также влияние различных параметров на емкость ЛКА. Научные положения и выводы диссертационной работы основаны на результатах, полученных при помощи комплекса электрохимических методов, набора методов физико-химической характеристики состава и микроструктуры электродных материалов, подкрепленных продуманной стратегией математической обработки результатов измерений. К недостаткам диссертационной работы следует отнести отсутствие конкретных практических рекомендаций по дальнейшему совершенствованию ЛКА, а также отсутствие раздела “Обсуждение результатов”, в котором бы консолидировались и обобщались результаты проведенных исследований и проводилось дополнительное

обоснование выводов. Развернутое обобщение придало бы работе дополнительную целостность.

Достоверность и новизна. Достоверность результатов обеспечена, в первую очередь, грамотным планированием эксперимента с учетом возможного влияния если не всех, то большинства побочных факторов, особым отношением к чистоте исходных реагентов и растворителей, что является критически важным для электрохимических методов исследования, критическим отношением к полученным результатам и сопоставлением их с результатами других научных групп в этой области. Отличительной особенностью диссертации Захарченко Т.К. является стремление получить количественную информацию об исследуемых системах и не ограничиваться качественной интерпретацией. Для количественной обработки данных делаются разумные допущения, основанные на ранее опубликованных данных и общей химической логике и предлагаются новые методы обработки электрохимического отклика, например, основанные на деконволюции сигнала. Большое внимание уделяется воспроизводимости полученных данных, что верифицируется исследованием различных образцов. В работе также широко используются возможности экспериментальных установок класса Megascience (метода РФЭС, синхротронной рентгеновской дифракции, малоугловой рентгеновской дифракции, малоуглового рассеяния нейтронов). Необходимо отметить особую элегантность и красоту в планировании и проведении большей части экспериментов, что придает диссертации уникальный характер. Результаты работы представлены на 11 международных конференциях и опубликованы в 4 статьях в международных высокорейтинговых журналах.

К диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1) стр. 63, таблица 5: непонятно, почему использованные углеродные бумаги не охарактеризованы по одному и тому же набору параметров и часть параметров отсутствует. Изображение РЭМ для бумаги SIGRACET явно показывает нити, но в табл. 5 характерный размер указан для наночастиц сажи. Непонятно, как соотносятся между собой микрофотографии на Рис. 39а,б,в для этого материала, так как наблюдаемая на этих микрофотографиях морфология существенно различна;

2) стр. 65: при обосновании применимости метода деконволюции к обработке сигнала ВДЭК, эта система *a priori* рассматривается как линейная. Было бы информативно привести основные положения теории ВДЭК, обосновывающие предположение о линейности сигнала на кольцевом электроде по отношению к входному сигналу на диске. Должна ли система быть стационарной и выполняется ли это условие для ВДЭК?

3) стр. 67: было бы полезно исследовать поведение Фурье-образа импульсной характеристики как функции частоты входного сигнала для того, чтобы понять предел временного разрешения метода;

4) стр. 74: насколько оправданным при расчете константы скорости электронного переноса является предположение о равенстве констант диффузии надпероксид-иона и молекулярного кислорода или, по крайней мере, постоянство в различии этих коэффициентов диффузии для различных растворителей? Далее в работе показано, что эти коэффициенты отличаются приблизительно на порядок. Какова зависимость этого различия от полярности растворителя (см. дискуссию на эту тему в обзоре M. Nauyaan et al., Chem. Rev. 2016, 116, 3029–3085)?

5) стр. 76: неясно, какие выводы следуют из экспериментально полученного сравнения констант переноса электрона для разных растворителей?

6) стр. 93: если сравнивать спектры РФЭС до и после взаимодействия Li_2O_2 с ацетонитрилом, то видно, что доля Li_2O_2 существенно увеличивается за счет

уменьшения количества Li_2O . Какова природа наблюдаемых изменений? Как оценивалось количество Li_2O_2 ?

7) стр. 96, рис. 59: почему на этом рисунке линия $\text{O}1s$, приписываемая Li_2O_2 наблюдается при энергии связи в 532.2 эВ, тогда как в чистом Li_2O_2 - при 531.5 эВ (рис. 58). На каком основании была проведена такая интерпретация спектров? В чем причина такого сдвига?

8) стр. 106, рис. 67б: корреляция между скоростью пассивации карбонатом лития и ДЧ растворителя не выглядит убедительной. Создается впечатление, что ДЧ - это явно не основная характеристика растворителя, влияющая на скорость пассивации.

9) стр. 111: в отличие от утверждения в тексте, модель учета анизотропного уширения не представлена в разделе 2.3.3. Какая модель была использована?

10) стр. 139: почему разница в разрядной емкости при использовании ацетонитрила и ДМСО здесь объясняется различием заполнения пор? В предыдущей главе было показано, что более мелкие частицы пероксида лития (в ацетонитриле) эффективнее пассивируют поверхность, чем более крупные (в ДМСО). Таким образом, разница в емкости может быть связана в первую очередь с пассивацией поверхности, а не с заполнением пор.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам специальности 02.00.21 – «химия твердого тела», 02.00.05 – «электрохимия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также

оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Захарченко Т.К. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – «химия твердого тела», 02.00.05 – «электрохимия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, профессор
Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»
АБАКУМОВ Артем Михайлович



03.12.2019

Контактные данные:

тел.: +7(495)280-14-81, e-mail: A.Abakumov@skoltech.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 - неорганическая химия

Адрес места работы:

121205, Москва, Территория Инновационного Центра «Сколково», Большой бульвар д.30, стр.1

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

Тел.: +7(495)280-14-81; e-mail: inbox@skoltech.ru

Подпись сотрудника Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» Абакумова А.М. удостоверяю:

РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВАНИЯ



03.12.2019