

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Апраксина Ростислава Валерьевича на тему: «Влияние проводящего полимерного связующего на свойства катодных материалов литий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 — Электрохимия.

В последние годы задача эффективного накопления и хранения энергии является одной из наиболее востребованных в мире. Наиболее эффективными устройствами накопления и хранения энергии в настоящее время являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Эти устройства, обладающие высокой плотностью энергии и низким саморазрядом, получили широкое распространение в современной портативной электронике. Стремительный рост интереса к гибридным и электрическим транспортным средствам, а также к стационарным накопителям энергии требуют проведения дальнейших исследований свойств и улучшения характеристик ЛИА. ЛИА состоят из трех основных компонентов: катода, анода и электролита. Ключевыми характеристиками аккумулятора являются мощность, рабочий потенциал и емкость аккумулятора, они определяются свойствами катодного материала: химическим составом, структурой и морфологией, что влияет на срок службы и безопасность ЛИА. Традиционные катодные материалы состоят из активного компонента - литий-железо фосфат (LFP), претерпевающего обратимые окислительно-восстановительные превращения, а также из повышающей проводимость добавки (например, углеродной сажи) и полимерного связующего.

В диссертационной работе Апраксина Р. В. были исследованы свойства и выявлены общие закономерности влияния связующего на основе проводящего полимера PEDOT:PSS и карбоксиметилцеллюлозы (CMC) на свойства катодных материалов на основе LiFePO_4 и $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (LFMP), была раскрыта роль неактивных компонентов катодных материалов на характеристики ЛИА, были разработаны связующие, обеспечивающие улучшение функциональных характеристик материалов и способные конкурировать с традиционным связующим на основе поливинилиденфторида.

В диссертационной работе Апраксина Р.В. представлен эффективный способ модификации катодных материалов со структурой оливина за счет использования водного проводящего полимерного связующего на основе PEDOT:PSS/CMC, который может быть легко внедрен в коммерческое производство аккумуляторов, поскольку требует минимальных изменений технологического процесса. В работе Апраксина Р.В. было определено оптимальное содержание неактивных компонентов аккумулятора с целью получения максимальных удельных характеристик. Полученные автором работы составы демонстрируют характеристики, сопоставимые с лучшими параметрами для данного класса материалов, представленными в литературе. Эффективность модификации различных электродных материалов свидетельствует об универсальности данного подхода и возможности применения его для улучшения характеристик широкого круга электродных материалов для различных химических источников тока.

Проведенные Апраксиным Р.В. исследования объединены единым подходом, а работа в целом представляет собой комплексное исследование с большим количеством новых экспериментальных результатов в актуальной области исследования свойств и выявления общих закономерности влияния связующего на основе проводящего полимера PEDOT:PSS и СМС на свойства катодных материалов на основе LiFePO_4 и $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$. Новизна и достоверность полученных в данной диссертации результатов не вызывает сомнений, так как они обеспечиваются использованием современного высокоточного оборудования, проведением множественных измерений и согласованием результатов, полученных различными методами. В качестве несомненных достоинств работы следует отметить полное соответствие поставленных в работе целей и полученных результатов.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Ряд сформулированных в диссертации положений, выносимых на защиту (положения 2,3,4), выглядят немного многословными и, возможно, требуют более коротких формулировок, чтобы лучше донести основной смысл данного конкретного положения.
2. Введение связующего на основе проводящего полимера PEDOT:PSS было ранее известно из литературы. Это хорошо описано автором во Введении, часть 1.5.1. (стр. 27-29). Какие новые свойства связующего на основе проводящего полимера PEDOT:PSS и СМС были обнаружены в данной работе по сравнению с описанными другими авторами свойствами композитов PEDOT:PSS?
3. Важной характеристикой аккумулятора является возможность работы в широком диапазоне температур. Для исследования влияния температуры на свойства электродных материалов, автором были сняты спектры импеданса для составов LFP-84/8/0/0/8 и LFP-92/4/2/2/0 в диапазоне температур от 0 до 34°C (стр. 104, рис. 3.47). Изменялись ли температурные зависимости проводимости на постоянном токе этих электродных материалов?
4. Как показано автором на стр. 124, покрытие из проводящего полимера способствует увеличению электронной проводимости на поверхности отдельной частицы сажи и снижению сопротивления. Для стандартного состава на основе PVDF перенос заряда происходит только в точечной области, контактирующей с частицами углеродной сажи. Известен ли порог перколяции для сажи в таком материале?
5. Как отмечено на стр. 125, природа ионного транспорта для рассматриваемой в данной работе системы PEDOT:PSS/СМС и алкилкарбонатный электролит на данный момент до конца не ясна, ее прояснение нуждается в дальнейших исследованиях. В этой связи можно отметить, что вклад и природа ионного транспорта в исследуемой системе могут быть определены при понижении температуры образцов ниже 200 К, при которой вклад ионного транспорта обычно вымораживается. Проводились ли подобные эксперименты для системы PEDOT:PSS/СМС?
6. Есть небольшие замечания к ряду рисунков (например, Рис. 1.5 на стр.12, Рис. 4.4 стр. 126), на которых некоторые буквы и цифры изображены мелко и трудноразличимы.

7. На стр. 157 автором представлен Список сокращений и условных обозначений, использованных в данной диссертационной работе. Список хорошо отражает сокращения названий материалов и констант, однако ряд сокращений, характерных для электрохимической терминологии, остался не расшифрованным (например, 0,2 С и др.), что может затруднить чтение диссертации неспециалистам в области электрохимии.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. В целом диссертационная работа Апраксина Р.В. выполнена на высоком научно-техническом уровне с применением широкого комплекса методов исследования, содержит ряд новых результатов и характеризуется большой практической значимостью.

Диссертация Апраксина Ростислава Валерьевича на тему: «Влияние проводящего полимерного связующего на свойства катодных материалов литий-ионных аккумуляторов» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 01.09.2016 № 6821/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Апраксин Ростислав Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 — Электрохимия. Пункт 11 указанного Порядка диссертантом не нарушен.

Член диссертационного совета

Доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.



Алешин А.Н.

09.01.2020 г.

