



МІНІСТЭРСТВА АДУКАЦЫІ
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ

БЕЛАРУСКІ ДЗЯРЖАЎНЫ
ЎНІВЕРСІТЭТ

ХІМІЧНЫ ФАКУЛЬТЭТ

вул. Ленінградская, 14, 220030, г. Мінск
тэл./факс +375 (17) 266 49 98
E-mail: chem.@bsu.by

MINISTRY FOR EDUCATION
OF THE REPUBLIC OF BELARUS

BELARUSIAN STATE
UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY

14, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Belarus
phone/fax +375 (17) 266 49 98
E-mail: chem.@bsu.by

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 диссертационной работе Р.В. Апраксина изучены закономерности электрохимических процессов, процессов зарядового транспорта, фазообразования и массопереноса в литий ионных аккумуляторах (ЛИА), состоящих из катодов на основе фосфатов лития-железа(II) LiFePO_4 и фосфатов лития-железа(II)-марганца(II) $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$, неводных электролитов и литиевых анодов. Катоды ЛИА, являются композиционными и, наряду с электроактивными материалами (в данном случае фосфатами металлов), содержат дополнительные компоненты – связующие (пленкообразующие вещества) и проводящие добавки (чаще всего высокодисперсный углерод в различных формах). Обычно, в качестве связующих, используют различные органические полимеры, например, поливинилиденфторид. Как правило, полимерные соединения обладают низкой электрической проводимостью и являются диэлектриками. Это препятствует зарядовому транспорту между частицами фосфатов металлов, углерода, электролитом и токоподводом. В результате происходит снижение удельных характеристик аккумуляторов. Поэтому в данной работе предпринята попытка использования электропроводящих полимерных связующих, которые помогли бы в определенной степени решить указанную выше проблему. В качестве таких веществ использовалась композиция на основе поли-3,4-этилендиокситиофена, допированного полистиролсульфонатом (poly-3,4-ethylenedioxythiophene doped with polystyrene sulfonate – PEDOT:PSS) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Система PEDOT:PSS хорошо зарекомендовала себя в солнечных элементах, термоэлектрических материалах, различных оптоэлектронных устройствах, где широко использовалась в качестве проводящих, прозрачных, пленочных слоев с высокой пластичностью.

Актуальность работы. Развитие ядерной, солнечной энергетики, а также других методов получения электричества требует разработки и совершенствования систем по преобразованию и хранению энергии. К таким электрохимическим системам относятся

аккумуляторы. В настоящее время, разработка новых электродных материалов для химических источников тока (ХИТ) является одним из важнейших направлений научного материаловедения. В современном обществе существует большая потребность в ХИТ, которые широко используются в различных портативных электронных устройствах, транспортных средствах, бытовой технике, инструментах. Наибольший спрос наблюдается для вторичных ХИТ (аккумуляторов), использование которых возможно в течение длительного периода времени. В настоящее время ЛИА являются, по-видимому, одними из наилучших устройств для хранения энергии. Колоссальный прогресс в данной области отмечен нобелевской премией по химии в 2019 году. Литиевые батареи характеризуются высокой емкостью, большой мощностью и высокой удельной энергией. Однако, несмотря на эти очевидные преимущества, существует достаточно много практических и научных задач по дальнейшему совершенствованию этих ХИТ. Замена связующих в катодных материалах на проводящий полимер является одним из перспективных направлений по улучшению характеристик литиевых батарей. Простой и легко внедряемый на практике метод замены и модификации связующих в электродном материале обладает сложным и многогранным влиянием и позволяет решать комплекс задач.

Достоверность результатов. Экспериментальные результаты и основные выводы, сформулированные в диссертации, являются научно обоснованными и достоверными. Они получены Р.В. Апраксиным с использованием комплекса современных физико-химических методов исследований (рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного химического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, потенциостатических, гальваностатических измерений, кулометрии и др.). Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах (в том числе международных), представлялись на научных конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из четырех глав. **Первая глава** посвящена анализу литературных данных, касающихся использованных в работе компонентов литий-ионных аккумуляторов. В частности, рассмотрена кристаллическая структура LiFePO_4 , имеющая каналы открытого типа, в которые происходит внедрение катионов металла. Отмечается, что двойной фосфат лития-железа(II) благодаря особенностям своего кристаллического строения, обладает высокой стабильностью, что делает его весьма перспективным катодным материалом. С другой стороны, низкие электронная и ионная проводимости фосфата являются его существенными недостатками, которые снижают характеристики батарей. Внедрение лития в наноструктурированный катодный материал сопровождается образованием новой фазы – фосфата железа (III) и формированием новой твердотельной границы. Показано, что протекание окислительно-восстановительной реакции, связанной с изменением степени окисления железа, задает напряжение в электрохимической системе. С целью повышения этой характеристики, вместо LiFePO_4 используют фосфат, содержащий добавки атомов марганца (II) – $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$. В таком материале атомы марганца (II)

также изменяют степень окисления, что положительно сказывается на повышении напряжения в аккумуляторе.

В этой же главе Р.В. Апраксиным рассматриваются методы повышения проводимости в ЛИА. Отмечается, что создание на поверхности катодного материала проводящих слоев на данный момент является самым распространенным способом модификации двойных и тройных фосфатов металлов. Чаще всего для этих целей используются углеродные покрытия.

При анализе литературных источников автором также детально рассмотрена тематика, связанная с использованием проводящих полимеров (полианилина, полипиррола, политиофена и их производных). Показано, что проводящий полимер может выполнять различные функции в составе ЛИА. Потенциально он может выступать и в роли электродного материала, но из-за невысоких показателей емкости, эта роль является второстепенной. В большинстве случаев проводящий полимер обеспечивает зарядовый транспорт в системе. Одним из наиболее интересных представителей производных политиофена является поли-3,4-этилендиокситиофен (poly-3,4-ethylenedioxythiophene – PEDOT), который обладает высокой проводимостью (до $300 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), электрохимической и термической устойчивостью, а также обратимостью процессов переноса заряда. Именно на это вещество сделан один из основных акцентов в диссертационной работе.

В первой главе Р.В. Апраксиным также рассматриваются методы повышения удельной энергии и проводимости, вопросы о методах включения в электрод проводящих полимеров и их влиянии на характеристики ЛИА. В заключении литературного обзора автором обоснованно делается вывод, что из большого разнообразия подходов и количества используемых полимеров в составе электродных материалов для ЛИА весьма перспективным следует считать использование проводящих полимеров, в частности PEDOT, в качестве связующего.

Вторая глава посвящена используемым методам анализа и характеристики электродных материалов, приготовления композиционных катодов и растворов. Проводится оценка чистоты используемых химических реагентов, рассматриваются особенности и детали электрохимического эксперимента. Следует отметить, что методика эксперимента описана достаточно подробно, что позволяет сделать вывод о корректности и надежности выполненного эксперимента.

В третьей главе Р.В. Апраксиным исследованы фазовый состав и микроструктура поверхности LiFePO_4 и $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ катодов, содержащих различные массовые доли высокодисперсного углерода, PEDOT:PSS, КМЦ и поливинилиденфторида (ПВДФ). Кроме того, здесь же рассматриваются исследованные электрохимические свойства индивидуальных пленок PEDOT:PSS. Сделан достаточно важный вывод, что в алкилкарбонатных электролитах пленки PEDOT:PSS не проявляют выраженной редокс-активности и характеризуются высокой электронной и ионной проводимостью. Полимер PEDOT:PSS также способствует гомогенному распределению частиц фосфатов и углерода, улучшает электрические контакты между частицами и токоотводом, обеспечивает высокую адгезию электроактивного вещества. В тоже время, проведенные Р.В.Апраксиным

исследования показали, что собственной электронной проводимости PEDOT:PSS недостаточно для обеспечения максимальной эффективности процесса перезаряда частиц LiFePO_4 и $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$. Это делает необходимым введение в пленки высокодисперсного углерода.

Один из основных значимых результатов диссертационной работы Р.В. Апраксиным заключается в том, что замена поливинилиденфторида на водное полимерное связующее PEDOT:PSS/КМЦ в составе катодного материала на основе фосфатов лития-железа-марганца, приводит к росту основных функциональных характеристик ЛИА: удельной емкости, удельной энергии и удельной мощности. В работе высказано два основных предположения по поводу причин установленного эффекта. Во-первых, возрастание значений характеристик происходит из-за увеличения массовой доли активного материала (с 84% до 96%). Во-вторых, возможной причиной является снижения кинетических и диффузионных ограничений при протекании процессов разрядки-зарядки ЛИА. Последний вывод сделан на основе комплексного исследования композиционных катодов различного состава методами гальваностатического заряда-разряда, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Показано, что в электродных материалах с PEDOT:PSS/КМЦ связующим, снижение межфазных и диффузионных сопротивлений является основным фактором, способствующим более эффективному зарядовому транспорту, особенно при повышенных токах разряда (5С).

Очень удачным в структуре диссертации следует признать наличие **главы 4**, посвященной обсуждению результатов, которая не только детально рассматривает механизмы функционирования разработанных электрохимических систем, но и проводит сравнение удельных емкостей при малых и больших токах (0,2 С и 5 С) с литературными данными. В итоге можно сделать вывод, что замена связующего с диэлектрическими свойствами на проводящий полимер PEDOT:PSS с карбоксиметилцеллюлозой позволяет значительно улучшить характеристики ЛИА, сделав их превосходящими (при нормировании на массу всего электрода) или сопоставимыми (при нормировании на массу активного компонента) с лучшими мировыми аналогами.

Замечания по работе.

1) Текст диссертационной работы перегружен аббревиатурами. Непонятно зачем введены аббревиатуры для химических формул? Например, вместо LiFePO_4 используется LFP. Формально сокращаются три буквы и одна цифра. Выигрыш небольшой, но при полном отсутствии «химического смысла». Кроме того, аббревиатуры вводятся латинскими буквами после русских слов (например, карбоксиметилцеллюлоза – СМС).

2) Иногда используется ошибочная и неудачная терминология: слово «уголь» используется вместо «углерод», «чистый фосфат лития железа» (по-видимому, имеется в виду без добавок) и др.

3) Стр. 11. «На данный момент считается, что *диффузия* одномерная и преимущественно протекает в направлении [010]. Так, в работе [30] было рассчитано, что данное направление обладает наименьшей энергией *миграции* ионов лития». Так о чем идет речь, о диффузии или миграции?

4) Из текста диссертации не ясно, учитывал ли автор общее содержание углерода в катоде за счет наличия карбонизированной добавки в фосфате?

5) На некоторых рисунках не достаточно обозначений и пояснений (см. например, рисунки 1.2, 1.3, 1.4, 4.3, 4.4 и др). Это затрудняет их восприятие и анализ.

6) В диссертации часто происходит подмена понятий «электродный потенциал» и «напряжение». Электродный потенциал измеряют в трехэлектродной ячейке относительно электрода сравнения. Для двух электродной ячейки необходимо пользоваться термином «напряжение».

7) Стр.58. «Отсутствие дополнительных дифракционных пиков или искажений при использовании PEDOT:PSS указывает на постоянство *структуры поверхности частиц* и аморфную структуру полимерного покрытия». Метод рентгенофазового анализа не позволяет делать вывод о постоянстве структуры поверхности.

8) Рисунок 3.21. «Разница между напряжениями зарядного и разрядного плато составляет 62, 156 и 191 мВ». Какова ошибка эксперимента? По-видимому, не стоит указывать напряжение с точностью по 1 мВ.

9) Стр.84. «Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала позволяет характеризовать кинетику электрохимического процесса. В общем случае эта зависимость выражается как $i = av^b$ ». Неясно, насколько оправдано использование данного подхода при использовании двухэлектродной схемы, когда измеряется напряжение, а не электродный потенциал (см. вопрос 7)?

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают общего благоприятного впечатления от работы, не уменьшают высокую научную и практическую ценность полученных результатов.

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 химических наук, профессор,
заведующий кафедрой электрохимии
Белорусского государственного университета

Стрельцов Евгений Анатольевич



03.01.2020