

## 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.

**Актуальность тематики** диссертационной работы Р.В. Апраксина определяется следующими обстоятельствами:

- разработка новых и усовершенствованных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, являющихся основными энергозапасующими системами для портативных устройств и перспективных средств транспорта, позволит решить важную задачу обеспечения высокой эффективности источников тока;
- замена горючих компонентов композиционных электродных материалов, устранение побочных процессов, приводящих к возгоранию и взрыву источника тока, способствует повышению безопасности литий-ионных аккумуляторов;
- применение проводящих полимеров в химических источниках тока требует решения ряда важных теоретических задач, связанных с влиянием полимера на химические и физические свойства композиционного электродного материала в целом и, в частности, с изучением механизмов транспорта заряда и вещества в структуре полимера.

Таким образом, тема диссертационной работы Р.В. Апраксина, безусловно, является актуальной как с практической, так и с теоретической точки зрения.

**Научная новизна** рассматриваемой диссертационной работы состоит в следующем:

- проведено комплексное исследование нового полимерного связующего для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена/полистиролсульфоната и карбоксиметилцеллюлозы: изучено влияние полимеров на диффузионные процессы в материале катода, определены ключевые кинетические факторы, оказывающие влияние на характеристики аккумулятора;
- проведено систематическое исследование влияния состава композиционного катодного материала, содержащего новое связующее, на характеристики макетов литий-ионного аккумулятора.

Установлено, что применение нового связующего

- способствует повышению удельной энергии и удельной мощности источника тока,
- приводит к снижению омической и активационной поляризации,
- не вызывает увеличения скорости деградации активного вещества катода.

**Практическая значимость** диссертационной работы Р.В. Апраксина состоит в том, что в ней предложена эффективная методика модификации катодных материалов на основе фосфата железа (II), лития проводящим полимерным связующим, не приводящая к значительным изменениям существующих технологических процессов изготовления источников тока и пригодная для улучшения характеристик широкого круга электродных материалов.

При выполнении диссертационной работы использован целый ряд взаимодополняющих физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, комплекс электрохимических методов. Указанные методы

реализованы с использованием современного оборудования. Это обусловило **научную достоверность и обоснованность** полученных результатов, которая, в большинстве случаев, подтверждается получением согласующихся экспериментальных данных при применении различных методов исследования и их хорошей воспроизводимостью.

В целом, **научные положения и выводы работы** являются вполне обоснованными, т.к. базируются на современных представлениях электрохимии и надежном экспериментальном материале. Выводы сформулированы четко и охватывают все важнейшие разделы работы.

Достоверность полученных результатов подтверждает **широкая апробация** работы на научных, в том числе международных, конференциях. Материалы, представленные в диссертации, **достаточно полно отражены** в публикациях Р.В. Апраксина.

Вопросы и замечания по диссертационной работе:

1. Практически в каждом разделе диссертационной работы автор отмечает, что предлагаемое им полимерное связующее обеспечивает достаточную адгезию электроактивного материала к токоподводу (раздел 3.1, стр. 60, раздел 3.2, стр. 71, раздел 3.3, стр. 78). Более того, положение о том, что «...комбинация PEDOT:PSS/CMC обеспечивает хорошие реологические свойства суспензии при нанесении, улучшает адгезию материала, способствует его гомогенному распределению...» вынесено в раздел, содержащий общие результаты работы (стр. 130). В то же время, все выводы об адгезионных свойствах исследуемых материалов основаны на «визуальном осмотре электродов, подвергнувшихся механической нагрузке при сгибании, разгибании» (стр. 60). Разумеется, автору следовало бы провести количественную оценку адгезионных характеристик предложенных им композитов в соответствии, например, с общепринятым в этой области стандартом ASTM D3330.

2. При описании результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образцов автор, рассматривая карты распределения различных элементов по поверхности электрода (рис. 3.4, 3.5, 3.9), также опирается на визуальную оценку: «Для углерода (рис. 3.9b) наблюдается довольно равномерное распределение, тем не менее, можно выделить локальные области его значительных скоплений. Для серы (рис. 3.9c) наблюдается более однородное распределение, очень схожее по характеру с распределением железа (рис. 3.9d) на поверхности материала» (стр. 63). Количественная оценка распределения тех или иных частиц с помощью существующего свободно распространяемого программного обеспечения, например, пакета ImageJ, помогла бы сделать заключения автора более доказательными.
3. Приводя в таблицах численные значения исследуемых величин, автор не указывает погрешность их определения. Например, при анализе значений ионной проводимости полимерных пленок (табл. 3.1), находящихся в диапазоне  $(3.1 - 4.5) \times 10^{-5}$  См/см, обсуждаются причины изменения проводимости при изменении различных факторов, в то время как указанные различия вполне могут находиться в пределах погрешности измерений.
4. Замечания по тексту диссертации:
  - логические ошибки. Например, при обосновании актуальности работы автор пишет, что «влияние проводящего полимерного связующего на свойства электродных материалов в настоящее время мало изучено» (стр. 5); при рассмотрении степени разработанности темы исследования (стр. 5) отмечено, что «проводящие полимеры давно и активно используются в энергозапасующих устройствах».
  - неудачные выражения: «длительное циклирование заряда-разряда» (стр. 9, 14, 16, 48, 49 и далее), «снижение падения емкости по мере



циклования» (стр. 34), «PEDOT:PSS, который обладает катионным транспортом» (стр. 47).

- вольное отношение к правилам русскоязычной химической номенклатуры: «литий-железо фосфат» (стр. 4) вместо фосфат железа (II), лития.

Характеризуя в целом результаты, полученные в рецензируемой диссертации, важно отметить, что высказанные выше замечания не затрагивают существа работы и не снижают ее значимости.

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

д.х.н., профессор, ведущий научный сотр.

ФГБУН «Физико-технический институт имени

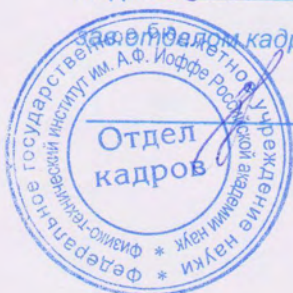
А.Ф. Иоффе РАН»

Тимонов Александр Михайлович



Дата: 16.12.2018г.

Подпись А.М. Тимонова удостоверяю



1 С.Ю. Залецкая