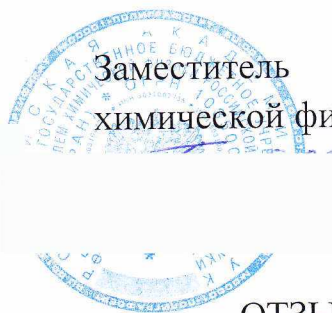


## «УТВЕРЖДАЮ»



Заместитель директора Института проблем химической физики РАН доктор химических наук

Э.Р. Бадамшина

« 30 » апреля 2015 г.

### ОТЗЫВ

Ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт проблем химической физики РАН» на диссертационную работу Эркабаева Александра Мухтаровича «Локальные структуры в литий-проводящих электролитах на основе низко- и высокомолекулярных нитрилов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Актуальность работы.** Литий-проводящие электролиты широко используются в химических источниках тока, а твердые полимерные электролиты (ТПЭ) относятся к числу наиболее перспективных. Важнейшие физико-химические свойства растворов электролитов определяются характером взаимодействий между ионами растворенной соли и молекулами (или макромолекулами) растворителя. Информация о строении областей ближнего порядка необходима для дальнейшего развития теории электролитов, как жидких, так и полимерных. Такие сведения являются основой для описания механизмов ионного переноса в электролитах и оптимизации их целевых свойств. Таким образом, актуальность работы не вызывает сомнений.

**Научная новизна.** В работе впервые доказана сольватация многоатомных анионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{AsF}_6^-$ . Установлена конфигурация доминирующих ионных частиц в растворах солей лития в ацетонитриле в широком диапазоне концентраций. Впервые обнаружено образование ионных квадруполей в концентрированных растворах перхлората лития в ацетонитриле. Впервые показано влияние природы и геометрии аниона на размерность ассоциатов высокого порядка, образованных солями лития в СКН-40. Объяснена корреляция между особенностями ионной ассоциации и видом фазовой диаграммы системы СКН-40 –  $\text{LiX}$  ( $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-$ ).

**Теоретическая и практическая значимость.** Получены расчетные ИК-спектры всех возможных устойчивых конфигураций сольватированных ионов и ионных ассоциатов, образованных ионами солей лития и молекулами ацетонитрила; эти данные могут использоваться при экспериментальных исследованиях структур ближнего порядка в растворах солей лития в ацетонитриле и высокомолекулярных нитрилах. Показано, что длинноволновая область ИК-спектра чувствительна к ион-ионным и ион-молекулярным взаимодействиям и является перспективной для определения структур ближнего порядка.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием комплекса лицензированных квантовохимических программ GAMESS и Firely; экспериментальные ИК-спектры получены на сертифицированном оборудовании (Tensor 27 Bruker, Vertex 70v). Результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по структурным параметрам и колебательным спектрам.

**Структура и основная характеристика работы.** Диссертационная работа изложена на 217 страницах, состоит из введения, 5 глав и заключения, включает в себя 107 рисунков, 25 таблиц и список цитируемой литературы из 225 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности темы, научной новизны и практической значимости диссертационной работы; представлена информация об объеме и структуре работы.

В первой главе приведен обзор электролитных систем литиевых источников тока. Изложены современные представления о структуре неводных растворов электролитов и межчастичных взаимодействиях в них; рассмотрены экспериментальные и теоретические методы исследования. Проведен обзор литературных данных о межчастичных взаимодействиях в растворах солей щелочных металлов в ацетонитриле и химически родственных ему полинитрилах. Показано, что сочетание квантовохимических расчетов и колебательной спектроскопии является одним из наиболее эффективных подходов при исследовании структуры растворов солей лития. Сформулирована цель работы и определены задачи исследования.

Во второй главе описаны используемые расчетные и экспериментальные методы исследования и дана характеристика исследуемых образцов, а также

методики приготовления растворов солей лития в ацетонитриле и пленок ТПЭ. Приведена методика поиска устойчивых комплексов, образованных ионами соли и молекулами растворителя, и определены критерии их устойчивости.

Третья глава посвящена выбору метода расчета и оценке точности. Показано, что метод RHF+MP2 с базисным набором 6-311G\*\* при учете поляризуемой среды методом SMD является оптимальным для исследования структуры, устойчивости и колебательных спектров сольватированных ионов и ионных ассоциатов, образованных ионами солей лития и молекулами ацетонитрила. Оцененная погрешность расчета составляет 1,5% для энергетических характеристик, 1% для длин связей и не более 6% для частот колебаний.

В четвертой главе установлены все устойчивые сольватные комплексы и ионные ассоциаты, образованные ионами солей лития и молекулами ацетонитрила. Рассмотрены сольватные комплексы катиона  $(Li^+(CH_3CN)_n$ , аниона  $X^-(CH_3CN)_n$ , контактные и сольватно-разделенные ионные пары  $Li^+X^-(CH_3CN)_n$ , сольватированные ионные квадрупольные комплексы  $[Li^+X^-]_2(CH_3CN)_n$ , ионные тройники  $Li^+X^-Li^+$  и  $X^-Li^+X^-$  и ассоциаты высокого порядка  $[Li^+X^-]_m$  (где  $X^- = Br^-, ClO_4^-, AsF_6^-$ ). Получены расчетные энергетические, структурные и спектральные характеристики. Среди рассчитанных колебательных спектров выделены особенности, позволяющие определить структуры ближнего порядка при экспериментальных исследованиях.

Пятая глава посвящена экспериментальным ИК-спектроскопическим исследованиям солей лития в ацетонитриле и пленок твердых полимерных электролитов. В ИК-спектрах растворов выделены изменения, вызванные сольватацией аниона, сольватацией катиона, образованию сольватированных контактных ионных пар и ионных квадруполей. На основании анализа всех спектральных областей и сравнения с рассчитанными колебательными спектрами установлены схемы ионных равновесий растворов солей лития в области гомогенности во всем диапазоне концентраций. Изучены ИК-спектры пленок ТПЭ систем СКН-40 – LiX. Выявлены особенности ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий в ТПЭ в сравнении с растворами солей лития в ацетонитриле. Показана склонность бромида лития к кристаллизации и фазовому разделению, а перхлората лития к образованию метастабильных состояний.

Сделанные по работе общие выводы объективно отражают основное содержание диссертации, в них показана новизна и научная обоснованность результатов.

**Замечания.** При прочтении работы возникает ряд замечаний и вопросов, ни в коей мере не снижающих общую положительную оценку работы.

1. Следовало бы обсудить влияние на результаты моделирования учета эффекта суперпозиции базисов, энергии нулевых колебаний и энтропийных вкладов при разделении системы на компоненты. Однако ясно, что это приведет лишь к масштабированию полученных энергий и не повлияет на выводы.

2. Использованный в данной работе базис избыточен с точки зрения точности расчета. Согласно приведенным в автореферате и диссертации результатам, базис 6-31G\*\* был бы достаточным, но при его использовании размеры моделируемых систем можно было бы увеличить.

3. Результаты, представленные по моделируемым структурам, следовало бы сопоставить с данными по проводимости изучаемых солей. Это помогло бы объяснить наблюдаемые при изменении концентрации электролита закономерности проводимости.

4. Следовало бы привести погрешности результатов измерений и моделирования.

Автором **решена научная задача** – установлены структуры ближнего порядка в растворах солей лития в низко и высокомолекулярном растворителе, имеющая существенное значение для физической химии электролитов.

Оформление работы выполнено на высоком уровне, диссертация написана хорошим научным языком, имеется небольшое количество опечаток.

Основные результаты диссертации изложены в 3 статьях в академической печати (в журналах, рекомендуемых ВАК РФ), 10 сборниках материалов конференций и доложены на 11 международных и российских конференциях.

Автореферат достаточно полно передает содержание диссертации. Результаты работы могут иметь несомненный практический интерес для

коллективов, занимающихся электролитами для литий-ионных источников тока: Институте физической химии и электрохимии РАН, НИЦ Курчатовский институт, ИОНХ РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, МГУ им М.В. Ломоносова, ООО «Лиотех» и др.

По своему содержанию, объему выполненной работы, полученным результатам, их научной и практической ценности диссертационная работа отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в части п.1 и п.4 и всем критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней ВАК РФ от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор ЭРКАБАЕВ Александр Мухтарович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация ЭРКАБАЕВА Александра Мухтаровича обсуждена на заседании секции Комплекса лабораторий ионика твердого тела ИПХФ РАН, протокол № 2 от 20 апреля 2015 г.

Отзыв составили:

Старший научный сотрудник ИПХФ РАН  
доктор химических наук,  
02.00.04 – физическая химия

  
Екатерина Викторовна Золотухина

Ведущий научный сотрудник ИПХФ РАН  
доктор химических наук  
02.00.04 – физическая химия

  
Александр Сергеевич Зюбин

Председатель Секции №6  
Ученого совета ИПХФ РАН,  
Зав. отделом функциональных  
неорганических материалов  
доктор химических наук, профессор  
02.00.04 – физическая химия

  
Юрий Анатольевич Добровольский

142432 г. Черноголовка, ул. проспект Академика Семенова, 1  
тел. +7(49652)21657, e-mail: [dober@icp.ac.ru](mailto:dober@icp.ac.ru)

Подписи заверяю.  
Ученый секретарь ИПХФ РАН  
доктор химических наук

  
Борис Львович Психа

