

ОТЗЫВ

официального оппонента 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»

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в ФГБУН Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа содержит 217 страниц машинописного текста, включающего 107 рисунков и 25 таблиц. Диссертация состоит из пяти глав и завершается выводами. Список использованной литературы состоит из 225 источников и включает статьи и монографии отечественных и зарубежных авторов.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях в российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК, 10 работах в сборниках материалов и 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Актуальность темы и направление исследования

Литиевые электрохимические системы составляют одну из важнейших, быстро развивающихся областей современной электрохимической энергетики благодаря своим уникально высоким характеристикам. Создание нового поколения литиевых аккумуляторов требует, помимо прочего, разработки новых пожаро- и взрывобезопасных электролитов взамен используемых в настоящее время растворов солей лития в смеси органических растворителей. Эта задача особенно актуальна с точки зрения массового производства аккумуляторов высокой мощности, предназначенных для электротранспорта, систем хранения энергии, электроинструмента и т.д. Среди возможных вариантов альтернативных электролитных систем особое место занимают твердые полимерные электролиты. С макроскопической точки зрения, они представляют собой твердое тело и характеризуются стабильностью объема и формы, обладая при этом гибкостью и хорошей адгезией к материалам электродов. В то же время, подвижность сегментов макромолекул близка к

подвижности молекул жидкости, благодаря чему в полимерных электролитных системах могут быть достигнуты достаточно высокие (для их практического применения) транспортные характеристики. Пожаро- и взрывобезопасность полимерных электролитов и, соответственно, источников тока на их основе может быть гарантирована при соответствующем подборе полимерной матрицы. Однако получение высоких транспортных характеристик у полимерных электролитов до сих пор остается проблематичным. К сожалению, наибольший объем исследований выполнен для полимерных электролитов на основе полиэфиров, которые не обеспечивают необходимого уровня транспортных и механических свойств. В то же время, наиболее интересные в практическом отношении аморфные полимерные электролиты на основе полимеров с сильнополярными боковыми заместителями (в том числе, полинитрилов) до сих пор остаются малоизученными. Отсутствие достоверных сведений о структурах ближнего порядка в таких материалах не позволяет установить механизмы переноса ионов и, соответственно, делает невозможным оптимизацию их транспортных характеристик.

В связи с этим, диссертационная работа Эркабаева А.М., направленная на получение новых сведений о локальных структурах, образованных ионами солей лития при растворении в низко- и высокомолекулярных нитрилах, несомненно, является **актуальной**, а поставленные в работе цели и задачи обладают научной и практической значимостью. Актуальность и важность проблематики работы подтверждается также включением в планы научных исследований ИВТЭ УрО РАН в соответствии с «Программой научных исследований государственных академий наук», а также поддержкой работы программой ОХНМ РАН № 2 «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов (гранты № 09-Т-3-1003 и 12-Т-3-1010), программой фундаментальных исследований УрО РАН (гранты № 09-И-3-2005 и 12-И-3-2065), а также грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (№ МК-4799.2010.3).

Объекты исследования, методы и подходы

Объектами исследования в диссертационной работе А.М. Эркабаева послужили электролитные системы на основе ацетонитрила $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ и макромолекулярного растворителя близкой химической природы – статистического сополимера акрилонитрила и бутадиена $[-\text{CH}_2\text{-C}(\text{C}\equiv\text{N})-]_n[-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_m$ (40:60) (СКН-40), также содержащего электронодонорные нитрильные группы в боковых заместителях

звеньев акрилонитрила. В качестве литиевых солей были выбраны бромид, перхлорат и гексафторарсенат лития, содержащие анионы различной природы и конфигурации. Указанный выбор объектов исследования позволил автору проанализировать влияние аниона литиевой соли на особенности структурообразования в электролитных системах, а также выявить различия между локальными структурами, образующимися при растворении солей лития в низко- и высокомолекулярном растворителе.

Выбранный А.М. Эркабаевым подход к решению поставленной задачи заключается в сочетании квантовохимических расчетов с экспериментальными исследованиями электролитов методом ИК-спектроскопии. Целью расчетов, выполненных для модельных низкомолекулярных систем ацетонитрил – соль лития, было установление состава и геометрической конфигурации всех возможных устойчивых структур ближнего порядка, образованных ионами соли и молекулами растворителя, а также получение соответствующих ИК-спектров. Результаты квантовохимических расчетов были использованы далее для установления состава и конфигурации сольватных комплексов в реальных электролитных системах – растворах солей лития в ацетонитриле и в СКН-40. Такие исследования были выполнены для каждой из электролитных систем в широком диапазоне концентраций методом инфракрасной спектроскопии.

Научная новизна

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

- рассчитаны устойчивые конфигурации, энергетические характеристики и ИК-спектры ионных частиц, образование которых в растворах наиболее вероятно: катионных и анионных сольватных комплексов, сольватированных ионных пар и ионных квадруполь (димеров), причем, такие расчеты впервые выполнены при сочетании методов присоединенных молекул и поляризуемой среды;

- квантовохимически исследована возможность образования ионных ассоциатов высокого порядка; предсказаны их устойчивые конфигурации, рассчитаны энергетические характеристики и ИК-спектры (подобные расчеты в научной литературе практически отсутствуют);

- впервые экспериментально и теоретически доказана сольватация многоатомных анионов ClO_4^- и AsF_6^- молекулами ацетонитрила и определена конфигурация анионных сольватных комплексов $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$;

- установлено, что размерность ассоциатов высокого порядка, образованных солями LiX (где $\text{X}^- = (\text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{AsF}_6^-)$), зависит от природы и геометрии аниона; обнаружена ее корреляция с видом фазовой диаграммы полимерной электролитной системы СКН-40 – LiX .

- экспериментально установлена конфигурация ионных пар в растворах LiAsF_6 и LiClO_4 в ацетонитриле; впервые обнаружено образование ионных квадрупольей (димеров) в концентрированных растворах LiClO_4 ;

- впервые исследована длинноволновая область ИК-спектров растворов солей лития в ацетонитриле, в которой, по данным квантовохимических расчетов, проявляются характеристические колебания ионов лития относительно первой координационной сферы;

- установлены доминирующие ионные частицы в полимерных электролитах системы СКН-40 – LiClO_4 ;

- проведено сопоставление структур ближнего порядка в низко- и высокомолекулярных электролитных системах, что позволило выявить специфику структурообразования в полимерных электролитах.

Теоретическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе А.М. Эркабаева сведения очень важны для углубления существующих представлений о структурах ближнего порядка в литий-проводящих электролитах на основе нитрилов; кроме того, они создают условия для дальнейшего развития теории растворов электролитов и физико-химии полимерных электролитов.

Практическая ценность работы

Практическая ценность работы заключается в следующем:

- получены расчетные ИК спектры устойчивых конфигураций сольватированных катионов, анионов, ионных пар, ионных квадрупольей, а также несольватированных ионных тройников и ассоциатов высокого порядка, которые в дальнейшем могут использоваться другими исследователями как справочные данные;

- определены пределы применимости широко известных спектроскопических методов определения эффективного числа сольватации: показано, что их использование является корректным для полимерных электролитных систем и сопряжено с большими погрешностями для растворов солей лития в ацетонитриле; для

последних предложен альтернативный вариант определения числа сольватации катионных сольватных комплексов и сольватированных ионных пар по величине сдвига частот колебаний координированных молекул ацетонитрила.

- показано, что длинноволновая область ИК-спектра также важна для исследования процессов ионной сольватации и ассоциации в растворах литиевых солей в ацетонитриле.

Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных

Для исследования структур ближнего порядка, образованных ионами солей лития LiBr, LiClO₄ и LiAsF₆ и молекулами ацетонитрила, А.М. Эркабаев использовал комплексный подход. Он заключался в сочетании теоретических квантовохимических расчетов структуры, устойчивости и квантовохимических спектров всех возможных для исследуемой системы сольватированных ионных частиц, с экспериментальными ИК-спектроскопическими исследованиями растворов указанных солей в ацетонитриле в широком диапазоне концентраций, охватывающем всю область гомогенно-жидкого состояния данной системы при 25°С. При этом квантовохимические расчеты для ионных частиц предварялись трудоёмкой процедурой выбора базисного набора, позволяющего получить достаточно точные результаты без чрезмерного усложнения процедуры расчетов. Кроме того, на основании оценки погрешностей был выбран оптимальный уровень теории (RHF+MP2). При учете влияния окружающего объема растворителя на исследуемые кластеры А.М. Эркабаев использовал сочетание метода присоединенных молекул и метода поляризуемой среды (SMD), что и позволило получить наиболее приближенные к реальности результаты. Достоверность выполненных расчетов подтверждена сопоставлением с экспериментальными структурными данными, имеющимися в литературе для отдельных кластеров.

Выбор ИК-спектроскопии для исследования локальных структур в растворах солей лития в ацетонитриле основан на приведенном в разделе 1.2.4 обзоре современных экспериментальных методов изучения микроскопической структуры растворов. При выполнении этих исследований А.М. Эркабаев использовал рассчитанные в работе колебательные спектры устойчивых ионных частиц разного сорта. Сопоставление расчетных и экспериментальных спектральных характеристик показало очень хорошее согласие для колебаний молекул ацетонитрила в составе

кластеров; для колебаний многоатомных анионов погрешность была несколько больше (причины этого еще предстоит понять).

При исследовании структур ближнего порядка в полимерных электролитных системах на основе СКН-40 и тех же солей лития А.М. Эркабаев исходил из существующих в литературе представлений об определяющей роли электронодонорных групп растворителя в процессах ионной сольватации, т.е. предположил аналогию в координации молекул ацетонитрила (низкомолекулярный растворитель) и нитрильных групп в боковых заместителях макромолекул (сополимер СКН-40). На основании сказанного расчетные и экспериментальные данные для низкомолекулярных систем были привлечены для анализа колебательных спектров полимерных электролитов.

Таким образом, использованные в работе методы исследования **выбраны вполне обоснованно** и отвечают современным тенденциям в квантовохимических расчетах, колебательной спектроскопии и физической химии.

Достоверность полученных данных обеспечена обоснованным выбором методов квантовохимических расчетов, методик съемки и обработки экспериментальных колебательных спектров, а также использованием современного программного обеспечения, высокопроизводительных расчетных ресурсов (кластер УРАН), современных ИК-спектрометров с Фурье-преобразованием и сертифицированных программ обработки спектров.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Диссертационная работа А.М. Эркабаева представляет собой цельное научное исследование, направленное на получение новых знаний о структурах ближнего порядка в растворах солей лития в низко- и высокомолекулярных нитрилах и выявление специфики межчастичных взаимодействий в макромолекулярных ионных растворах по сравнению с низкомолекулярными.

В результате выполненных квантовохимических расчетов для трех модельных систем ацетонитрил – соль лития (LiBr , LiClO_4 , LiAsF_6) установлены устойчивые конфигурации всех возможных в растворе типов сольватированных ионных частиц и ассоциатов высокого порядка; рассчитаны их колебательные спектры. На основании полученных расчетных данных выполнены экспериментальные ИК-спектроскопические исследования ионной структуры растворов с использованием расчетных спектров для идентификации состава и конфигурации сольватированных ионных частиц. Предложены схемы ионных равновесий для каждой из электролитных

систем; проанализировано и объяснено влияние природы и геометрии аниона на типы доминирующих ионных частиц. Методом ИК-спектроскопии исследованы локальные структуры, образованные ионами тех же солей лития в макромолекулярном растворителе – СКН-40. Выявлены особенности ионной сольватации и ассоциации в макромолекулярных системах по сравнению с аналогичными низкомолекулярными. Обнаружено корреляция между размерностью и энергетическими характеристиками устойчивых ионных ассоциатов высокого порядка и видом политермы растворимости полимерной электролитной системы.

При получении и исследовании растворов и пленок электролитов автор опирался на теоретические и экспериментальные подходы к исследованию электролитных систем разработанные ранее его коллегами и соавторами в Лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН, а также на методологию квантовохимических расчетов, разработанную на кафедре компьютерной физики ИЕН УрФУ.

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что в ней представлен очень обширный расчетный и экспериментальный материал. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы соответствуют полученным автором результатам.

Таким образом, научные положения и выводы диссертационной работы А.М. Эркабаева представляются в достаточной мере обоснованными.

В то же время, некоторые фрагменты диссертационной работы вызывают вопросы и замечания, перечень которых приведен ниже.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Стр. 8. - Здесь фраза «Предложена методика квантовохимических расчетов ИК-спектров сольватированных ионных частиц..... такой подход значительно повышает точность расчетов колебательных спектров сольватных комплексов» относится скорее к теоретической значимости работы, а не к ее практическому значению.
2. Стр. 14. - Подпись к рисунку 1.4 слишком короткая - нет объяснения элементов рисунка.
3. Стр. 28 - Здесь спорной является фраза «Обладая ничтожно малыми размерами и не имея внутренних электронных слоев (в отличие от других катионов), протон способен

глубоко проникать в электронные оболочки других атомов.» Оппоненту не встречались

в литературе утверждения подобного рода. Данное утверждение надо проверить, что не представляет трудностей при использовании методов квантовой химии.

4. Стр. 31. - Здесь фраза «Это является следствием их специфической способности отдавать неподеленную электронную пару гетероатома.» отражает устаревшие представления о химической связи в рассматриваемых соединениях. Методы квантовой химии не подтверждают наличия переноса электронной пары гетероатома, хотя ее электронное облако может быть деформировано в зависимости от конкретных деталей строения взаимодействующих объектов.

5. Стр. 43. - здесь фраза «Решение уравнения Шредингера строится на уравнении Хартри-Фока-Рутана итерационным методом (SCF-self consistent field — самосогласованное поле) и состоит в нахождении вида волновой функции [96].» не отвечает разнообразию всех средств квантовой химии. Например, кроме методов ХФР широкое распространение получили методы теории функционала электронной плотности, особенно успешные в исследованиях электронной структуры и химической связи в твердых телах.

6. Стр. 43. - здесь неясен смысл фразы «В связи с этим приближением существует так называемый эффект Яна-Теллера.» Вообще, подход Борна-Оппенгеймера позволяет достаточно хорошо исследовать соединения как с наличием эффекта Яна-Теллера, так и с его отсутствием.

7. Стр. 43. - Здесь фраза «Одноэлектронное приближение (или приближение Хартри): считается, что движение электрона не зависит от движения других электронов системы» не совсем правильна. Во-первых, одноэлектронное приближение и приближение Хартри - это качественно разные приближения, так что к ним «или» не применимо. Во вторых, как в одноэлектронном приближении, так и в приближении Хартри движение электрона *зависит* от движения других электронов; эта зависимость определяется электростатическим потенциалом, создаваемым всеми электронами.

8. Стр. - здесь весьма спорной является фраза «П.1 проверки устойчивости комплекса подразумевает сходимость итерационной процедуры Хартри – Фока относительно электронной структуры.» Наличие или отсутствие сходимости

итерационной процедуры определяется как предполагаемой структурой кластера, так и математическими свойствами самой процедуры. Иначе говоря, отсутствие для некоторого кластера сходимости итерационной процедуры может быть следствием не только его структурной нестабильности, но и несовершенства математических процедур, что на практике встречается нередко.

9. Стр. 69. - Здесь заголовок «2.1.2. Метод Рутана – Хартри – Фока» не совсем правильный. Сначала появилась работа Хартри, затем работа Фока, и только потом работа Рутана, так что следует писать «Метод Хартри-Фока-Рутана»

10. Стр. 71. - Здесь неясен смысл термина «гемолитическая диссоциация связи»

11. Стр. 72, 73 - Здесь следует писать не «оператор Фока», а «гамильтониан Хартри-Фока»

Замечания по автореферату

1. Но стр. 12 ниже таблицы виден неясный обрывок какой-то фразы.

2. Не стр. 13 неясна фраза «В расчетных спектрах было выделено три типа изменений: 1) изменения характеристических частот колебаний молекул (?) близка к энергии образования димера ацетонитрила; 2) появление новых полос колебаний в длинноволновой области; 3) расщепление колебаний многоатомных анионов.» Вероятно, выпала часть фразы из участка, отмеченного как (?).

Высказанные замечания не снижают ценности полученных результатов и не затрагивают основного содержания работы и выводов.

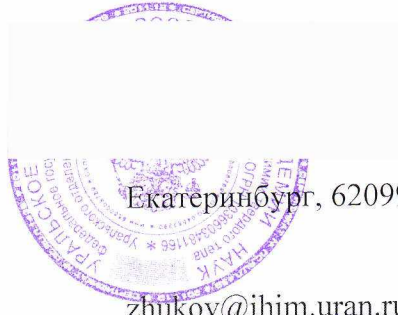
Оценивая работу в целом, можно заключить, что в диссертационной работе А.М. Эркабаева получены ценные в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы. Таким образом, диссертационная работа А.М. Эркабаева на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена **научная задача** разработки метода получения достоверной информации о строении областей ближнего порядка в низко- и высокомолекулярных растворах ионных солей, а именно, в литий-проводящих электролитных системах на основе нитрилов. Диссертация **полностью соответствует** требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»

утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По актуальности, новизне и практической значимости, объему и достоверности результатов, глубине выводов, уровню решения поставленных задач диссертационная работа Эркабаева Александра Мухтаровича «Локальные структуры в литий-проводящих электролитах на основе низко- и высокомолекулярных нитрилов» в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Главный научный сотрудник
лаборатории квантовой химии и спектроскопии
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
с.н.с. (по специальности 02.00.04 – Физическая химия),
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния)

Жуков Владлен Петрович



Екатеринбург, 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

zhukov@ihim.uran.ru

(343) 374-52-19

ДАТА

Подпись Жукова В.П. заверяю:
ведущий специалист по кадрам
ИХТТ УрО РАН

Волкова Г.С.

ДАТА 07.08.2015