

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Печень Лидии Сергеевны** на тему «Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в качестве источника энергии портативных устройств (мобильные телефоны, ноутбуки, компьютеры) и в электромобилях. Очевидно, что разработка новых и усовершенствование имеющихся материалов для ЛИА, в частности, увеличение их удельной энергоемкости и уменьшение стоимости позволит расширить области их применения. Одним из вариантов является использование новых катодных материалов ЛИА, содержащих избыток стехиометрически необходимого лития ($\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}'_{(1-y)}]\text{O}_2$, где $\text{M}' = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$), разрядная емкость которых может превышать 250 мАч/г при среднем разрядном напряжении 3.5-3.6 В. К достоинствам этих материалов относится также более низкая стоимость (за счет высокого содержания Mn) и меньшая токсичность (за счет снижения содержания Co). К сожалению, данный тип катодных материалов пока не производится в промышленном масштабе вследствие ряда нерешенных проблем, и, прежде всего, падения напряжения и разрядной емкости в процессе работы ЛИА вследствие перестройки структуры при заряде до высокого напряжения. Кроме того, достоверно не установлено, является ли такой материал твердым раствором или композитом на уровне нанодоменов, как связана микроструктура с электрохимическими свойствами?

В связи с вышесказанным диссертационная работа Печень Л.С., посвященная установлению механизма деградации обогащенных литием соединений состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$) при использовании их в качестве катодного материала ЛИА, а также поиску путей улучшения их электрохимических характеристик, является **несомненно актуальной** (исследования проводили в рамках проектов РНФ 17-13-01424 и РНФ 20-13-00423, а также в рамках Государственного задания № 44.1).

Новизна работы заключается в следующем. На основании комплексного исследования установлено влияние метода и условий синтеза на микроструктуру, морфологию и функциональные свойства обогащенных литием соединений вышеуказанного состава ($x=0.2-0.5$), dopированных различными элементами. Показано, что тригональная LiMO_2 и моноклинная Li_2MO_3 фазы в структуре формируют нанодоменную структуру и наноструктуры срастания. Установлено, что в обеих фазах присутствуют все три переходных металла, т.е. впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза формируется в виде ограниченного твердого раствора Li_2MO_3 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$).

Установлена зависимость деградации обогащенного литием катодного материала в процессе циклирования с формированием шпинелеподобной фазы. Впервые показано, что процесс электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе лимитирует кинетику процесса в целом. Основным механизмом, способствующем формированию шпинелеподобной структуры при циклировании является процесс миграции ионов переходных металлов. Основным фактором улучшения стабильности материалов является энергия связи донанта с кислородом. Впервые показано, что электрохимические характеристики материала при введении в него магния определяются позицией, занимаемой Mg^{2+} . Установлено влияние фазового состава на микроструктуру материала, связь микроструктуры оксида с мобильностью ионов лития.

Полученные результаты представляют очевидный практический интерес для разработки энергоемких катодных материалов ЛИА.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, полученных с применением комплекса современных физико-химических методов исследования.

Результаты работы опубликованы в 22 печатных работах, в том числе: 5 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 4 статьи в трудах международных конференций, 13 тезисов докладов в сборниках всероссийских и международных конференций.

По оформлению автореферата имеется несколько несущественных замечаний:

1. Приведение значительного количества данных в виде текстовой информации затрудняет их восприятие и анализ. Так, например, результаты изучения образцов, синтезированных методом горения (С. 8-9), целесообразно было бы представить в виде таблицы.
2. Из текста автореферата не ясно, в чем отличие модифицированного метода Печини от метода Печини.
3. В утверждении: «Структуру соединений определяли методом рентгенофазового анализа...», явная описка (С. 5). Очевидно, что речь идет о рентгеноструктурном анализе. В автореферате, к сожалению, имеются и другие описки.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от выполненной работы и высокой оценки ее научных и практических результатов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» и требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842, и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном бюджетном учреждении науки Института Общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а диссертант – **Печень Лидия Сергеевна** – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Профессор кафедры
технологии редких элементов
и наноматериалов на их основе, д.х.н.

Чижевская Светлана Владимировна

Доцент кафедры
технологии редких элементов
и наноматериалов на их основе, к.х.н.

Жуков Александр Васильевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"
Адрес: 125047, Россия, Москва, Миусская пл. 9
Тел.: 8(495)-496-69-42
e-mail: chizh@muctr.ru
Дата: 10.06.2021

Подписи проф. Чижевской С.В. и доц. Жукова А.В. подтверждены:

Ученый секретарь

