

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Л.С. Печень «Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоки электрохимических характеристик структур, обогащенных литием», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Л.С. Печень посвящена синтезу, исследованию физико-химических и электрохимических свойств, а также причин деградации слоистых оксидов переходных металлов, обогащенных литием, предназначенных для положительных электродов (катодов) литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Последние занимают лидирующее место среди источников тока для мобильных устройств. Разработка литий-ионных аккумуляторов с повышенными значениями энергоёмкости для использования в электротранспорте, интеллектуальных электросетях, микроминиатюрных электронных устройствах промышленного, медицинского, специального и потребительского назначения является приоритетной научной задачей. Удельная энергоёмкость аккумуляторов зависит от удельной емкости и стабильности электродных материалов, поэтому поиск оптимальных путей повышения удельной емкости материалов, а также выявление возможных механизмов деградации материалов на основе обогащенных литием оксидов переходных металлов, является **актуальной** задачей.

Выбор объектов для исследования следует признать вполне обоснованным, поскольку обогащенные литием оксиды переходных металлов характеризуются максимальной удельной емкостью среди известных катодных материалов ЛИА.

Диссертационная работа Л.С. Печень выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии Российской Академии наук им. Н.С. Курнакова в лаборатории химии координационных полиядерных соединений, что является гарантией высокого экспериментального уровня, **достоверности** и **надежности** полученных результатов.

Для решения поставленных задач диссертантом были использованы разнообразные современные методы физико-химического и электрохимического исследования (рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, сканирующая просвечивающая микроскопия, локальная электронная дифракция, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия), что также обеспечивает высокую **надежность** полученных экспериментальных результатов.

Согласованность полученных результатов с сопоставимыми литературными данными подтверждает **достоверность** полученных результатов.

К наиболее интересным новым результатам работы Л.С. Печень, по мнению оппонента, относят следующие:

1. Установлена зависимость деградации обогащенных литием катодных материалов в процессе циклирования с формированием шпинелеподобной фазы. Впервые показано, что процесс электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе лимитирует кинетику процесса в целом.

2. Установлено, что основным механизмом, способствующем формированию шпинелеподобной структуры при циклировании является процесс миграции ионов ПМ. Данные по исследованию эффекта допирования свидетельствуют в пользу того, что ключевым фактором улучшения стабильности материалов является энергия связи допанта с кислородом. Впервые показано, что введение ионов магния на разные позиции в оксиде оказывает разный эффект на его электрохимические характеристики.

3. Впервые показано влияние фазового состава оксида на его микроструктуру, и обнаружена связь микроструктуры оксида с мобильностью ионов лития. Оксид состава $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ содержит наибольшее количество структур срастания с ультратонкими слоями фаз с высокой плотностью границ раздела нанодоменов, что способствует диффузии ионов лития. Этот вывод подтверждается результатами циклической вольтамперометрии и гальваностатического прерывистого титрования.

Научная значимость и новизна работы Л.С. Печень определяется именно этими основными экспериментальными результатами.

Практическая значимость диссертации Л.С. Печень определяется синтезом катодных материалов на основе обогащенных литием оксидов переходных металлов, характеризующихся высокой удельной емкостью и низкой деградацией при циклировании.

Структура диссертации Л.С. Печень традиционна. Диссертационная работа изложена на 165 страницах, содержит 76 рисунка и 15 таблиц. Список литературы содержит 183 наименования.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и определены цель и основные задачи исследования.

В главе 1 (литературном обзоре) описаны различные катодные материалы, используемые в ЛИА, и приведены известные методы их улучшения. Дан подробный анализ обогащенных литием оксидов переходных металлов, описано влияние метода и условий синтеза на электрохимические характеристики этих материалов. Заключение к

литературному обзору обосновывает необходимость изучения причин деградации высокоёмких катодных материалов, необходимость комплексного исследования влияния различных факторов на характеристики обогащенных литием оксидов переходных металлов.

В главе 2 описаны методы и условия синтеза обогащенных литием оксидов переходных металлов, методы исследования химического состава, морфологии и состава, методы исследования электрохимических характеристик.

В главе 3 представлены основные экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов, включая влияние метода синтеза на свойства обогащенных литием оксидов переходных металлов, влияние допирующих добавок на структуру и свойства обогащенных литием оксидов переходных металлов, влияние фазового состава обогащенных литием оксидов переходных металлов на структуру и функциональные свойства.

Выводы правильно отражают результаты экспериментального исследования и адекватны поставленным задачам.

Замечания по диссертации.

1. В диссертации отсутствует расшифровка состава используемого электролита, приведено только его коммерческое название.

2. Не указана величина тока при формируемых циклах катодного материала.

3. В формуле 2.4 для расчета коэффициента диффузии лития (стр. 61) не указана размерность для площади поверхности, а также отсутствует уточнение какая площадь поверхности бралась при расчете коэффициента диффузии (истинная или видимая).

4. На рис. 3.13а не указаны величины токов циклирования; в подрисуночной подписи к рис. 3.39 присутствует ошибка.

5. Отсутствует подробное описание расчета коэффициентов диффузии лития в твердой фазе, а именно нет данных по концентрации лития в интеркаляте, отношения токов пика к скорости развертки потенциала, площади поверхности образцов. Кроме того, в таблице 15 отсутствует размерность коэффициента диффузии иона лития.

Указанные замечания носят частный характер и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационная работа написана логично, грамотно, адекватно иллюстрирована.

Результаты диссертационной работы Л.С. Печень **могут представить интерес** как для научных организаций, так и для практического использования, в том числе, для сотрудников Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Санкт-

Петербургского технологического института (ТУ), Российского университета дружбы народов, ПАО «Сатурн», ОАО «НИИЭИ» и других организаций.

Основное содержание диссертационной работы Л.С. Печень **опубликовано** в авторитетных изданиях, в том числе, в журналах, рекомендованных ВАК, **докладывалось и обсуждалось** на представительных национальных и международных конференциях.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Л.С. Печень «Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено решение актуальной задачи физической химии по разработке новых катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, характеризующихся повышенной удельной емкостью и стабильностью при циклировании.

Диссертационная работа Лидии Сергеевны Печень соответствует критериям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 26 октября 2018 г., а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, доктор химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. Тел.: +7 910 444 9287; e-mail: tkulova@mail.ru

Подпись д.х.н. Куловой Татьяны Львовны
заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН к.х.н.



Татьяна Львовна Кулова
08.06.2021

Гладких Н.А.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Л.С. Печень «Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоки электрохимических характеристик структур, обогащенных литием», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Фамилия, имя, отчество	Кулова Татьяна Львовна
Гражданство	Российская Федерация
Ученая Степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук. 02.00.05 – Электрохимия
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Нет
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4 ИФХЭ РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Наименование подразделения	Лаборатория процессов в химических источниках тока
Должность	Заведующая лабораторией
Публикации по специальности 02.00.04 – физическая химия:	
<p>1. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (Обзор). – Электрохимия. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–588. [T.L. Kulova, A.M.Skundin. High voltage materials for positive electrodes of lithium-ion batteries (Review) – Russian Journal of Electrochemistry. 2016. V. 52. No. 6. P. 501–524].</p> <p>2. Dmitry Gryzlov, Svetlana Novikova, Tatiana Kulova, Alexander Skundin, Andrey Yaroslavtsev. Behavior of LiFePO₄/CPVDF/Ag-based cathode materials obtained using polyvinylidene fluoride as the carbon source. Materials & Design, 2016, V. 104, P. 95–101.</p> <p>3. Yaroslavtsev S., Novikova S., Rusakov V., Vostrov N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. LiFe_{1-x}Mg_xPO₄/C as cathode materials for lithium-ion batteries. – Solid State Ionics, 2018, V. 317, P. 149–155.</p> <p>4. Normakhmedov O.O., Brylev O.A., Petukhov D.I., Kurilenko K.A., Kulova T.L.,</p>	

- Tuseeva E.K. and Skundin A.M. Cryochemically Processed $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{1.95}\text{Ni}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$ ($y = 0, 0.1$) Cathode Materials for Li-Ion Batteries. – Materials, 2018, V. 11, No. 7, P. 1162–1175.
5. Kosova N.V., Kulova T.L., Nikolskaya N.F., Podgornova O.A., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Volkovich Yu M. Effect of porous structure of LiCoPO_4 on its performance in hybrid supercapacitor. – Journal of Solid State Electrochemistry, 2019. V. 23, P. 1981-1990.
6. Yaroslavtsev S.A., Vostrov N.I., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B., Rusakov V.S. Study of Delithiation Process Features in $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{PO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) by Mössbauer Spectroscopy. Journal of Physical Chemistry C, 2020, V. 124, № 24, P. 13026-13035.
7. Kulova T.L., Gavrilin I.M., Kudryashova Y.O., Skundin A.M. A $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Ge}$ electrochemical system for lithium-ion batteries. – Mendeleev Communications, 2020, V. 30, P. 775-776.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующая лабораторией процессов в
химических источниках тока Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

Татьяна Львовна Кулова

Подпись Куловой Т.Л. заверяю
Ученый секретарь ИФХЭ РАН к.х.н.



Гладких Н.А.