

Отзыв официального оппонента **Маренкина Сергей Федоровича** на диссертационную работу **Печень Лидии Сергеевны** «Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Печень Л.С. посвящена проблеме катодного материала для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Несмотря на то, что в настоящий момент ЛИА – основной источник энергии для портативных устройств, появление новых технологий вызывает потребность в разработке ЛИА с высокой плотностью энергии. Материал положительного электрода (катода) – наиболее узкое место ЛИА с этой точки зрения, поэтому поставленная соискателем **задача является весьма актуальной**. В работе исследуются обогащённые литием оксиды переходных металлов, которые рассматриваются как один из самых перспективных материалов для использования в качестве катода ЛИА. Они обладают заметно большей удельной энергоемкостью по сравнению с используемыми в настоящее время. Однако ряд недостатков, таких как падение емкости и напряжения в процессе циклирования в качестве катода, о причинах которых нет полного консенсуса в литературе, не дает возможности их активного применения. Поставленная соискателем **цель** диссертационной работы соискателя – выявление возможных механизмов деградации обогащенных литием оксидов при использовании в качестве катодного материала ЛИА и поиск путей их улучшения их электрохимических характеристик направлена как на научную, так и практическую сторону поставленной проблемы.

Научная новизна работы Печень Л.С. состоит в том, что:

- поставлена задача комплексного исследования влияния катионного и фазового состава, а также метода и условий синтеза на микроструктуру, морфологию и функциональные свойства обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, в состав которых в качестве основных элементов входят марганец, кобальт и никель;
- найдено, что структура обогащенных литием оксидов состоит из нанодоменов тригональной LiMO_2 и моноклинной Li_2MO_3 фаз, а также наноструктур срастания на их основе. Впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза в оксидах

исследованных составов формируется в виде ограниченного твердого раствора Li_2MO_3 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$);

- установлена корреляция деградации обогащенных литием катодных материалов в процессе циклирования с формированием шпинелеподобной фазы, и впервые показано, что процесс электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе лимитирует кинетику процесса в целом;
- 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;
- впервые показано влияние фазового состава оксида на его микроструктуру, и обнаружена связь микроструктуры оксида с мобильностью ионов лития. Этот вывод подтверждается результатами циклической вольтамперометрии и гальваностатического прерывистого титрования.

Диссертационная работа Печень Л.С. изложена на 165 страницах, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, благодарности, список сокращений и условных обозначений, список литературы (183 источника), список рисунков (76 рисунков), список таблиц (15 таблиц) и приложение с дополнительным материалом (18 рисунков и 3 таблицы).

Во **введении** обоснована актуальность и обсуждается степень разработанности выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования, отражены научная новизна работы и теоретическая и практическая значимость. Помимо этого, приведена методология и методы исследования, включающие в себя широкий спектр современных физико-химических методов, приведены положения, выносимые на защиту, отмечены личный вклад соискателя и степень достоверности и апробации полученных результатов.

В **первой главе – литературном обзоре** автором проведен анализ литературных данных по тематике работы. Обсуждаются широко используемые материалы катода ЛИА, их достоинства и недостатки, а также, способы улучшения их функциональных характеристик. Большое внимание

уделено работам, посвященным исследуемому классу соединений, с выявлением проблемных мест, которые требуют дальнейшего изучения, о чем говорится в заключении обзора.

Во второй главе – экспериментальной части приведены методики синтезов исследуемых материалов и методы исследования, использованные в работе.

В третьей главе представлены полученные в ходе работы экспериментальные результаты и их **обсуждение**. Глава состоит из трех связанных разделов. В **разделе 3.1** представлены результаты исследования влияния метода и условий синтеза на морфологию и структуру оксидов состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и на функциональные свойства катодов на их основе. Для синтеза использованы два основных метода – соосаждение с последующей твердофазной реакцией с источником лития и модифицированный процесс Печини. При соосаждении изучали влияние природы осадителя, использовали карбонат натрия или гидроксид натрия. Карбонатный метод, как наиболее воспроизводимый, выбран для дальнейших исследований. Для соосаждения карбонатных прекурсоров в работе подобраны оптимальные параметры синтеза. При получении оксидов модифицированным методом Печини автором исследовано влияние отношения органического топлива к нитратам металлов, входящих в состав синтезируемого соединения, на функциональные свойства материалов, установлено предпочтительное соотношение. Структуры всех полученных соединений определены методом рентгенофазового анализа с уточнением Ритвельда и описаны на базе двух фаз: тригональной (пространственная группа $R\bar{3}m$) и моноклинной ($C2/m$). Наличие двух фаз в составе оксида подтверждено результатами просвечивающей микроскопии. По данным локального элементного анализа в обеих фазах оксидов, полученных разными методами, присутствуют все три переходных металла: марганец, никель и кобальт. Таким образом, обе фазы представляют собой ограниченные твердые растворы. По результатам электрохимических исследований оксидов в качестве катодов лучшими свойствами обладают образцы, полученные золь-гель методом при меньшем соотношении органической части реагентов к нитратам металлов и соосаждением из карбонатного прекурсора. При циклировании в разных диапазонах напряжений обнаружено, что падение емкости при циклировании максимально не в самом широком диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, а в диапазоне 3.0-4.8 В. Для объяснения этого эффекта проведено сравнение кривых циклирования и дифференциальных кривых емкости по напряжению

также при малом токе разряда, что позволило сделать вывод о причине этого явления. При малой скорости циклирования в области низких потенциалов появляется дополнительный пик в анодной области, а емкость при этом существенно возрастает. Это свидетельствует о том, что для электрохимически активной фазы с катодным пиком при 2.7-3.0 В, формирующейся в результате структурной перестройки при высоком напряжении, лимитирующим является процесс деинтеркаляции лития из этой фазы. Это приводило к большему падению емкости в диапазоне 3.0-4.8 В, наблюдаемому при высоком токе разряда.

В главе 3.2 автором изучено влияние различных допантов, введенных на позиции лития и переходных металлов, на функциональные свойства катодов состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Исследована стабильность циклирования, падение напряжения и скоростные характеристики допированных соединений. Среди допированных материалов лучшие результаты, как при высоких токах, так и в ресурсных испытаниях в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, показали образцы допированные калием на позиции лития и магнием на позиции переходных металлов. Анализ электрохимических данных показывает, что введение этих элементов замедляет процесс фазового перехода слоистой структуры оксида в шпинельную, появление которой ведет к снижению, как удельной емкости, так и напряжения, и в конечном итоге, удельной энергии материала. Впервые обнаружено противоположное действие введения магния в качестве допанта на позиции переходных металлов и лития. В последнем случае электрохимические характеристики оксида существенно ухудшаются. По результатам этой части работы, сделан вывод о том, что основным фактором влияния допанта является его энергия связи с кислородом, от величины которой зависит действие допанта на миграцию ПМ и формирование шпинелеподобной структуры.

В разделе 3.3 представлены результаты исследований оксидов с различным фазовым составом: отношением моноклинной и тригональной фаз. Установлено, что фазовый состав оказывает большое влияние на микроструктуру оксида и его функциональные свойства. 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 подтвержден результатами циклической вольтамперометрии и гальваностатического прерывистого титрования. На основании результатов большого набора физико-химических исследований оксидов разного состава, включая просвечивающую микроскопию образцов до и после

гальваностатического циклирования, и анализа электрохимических испытаний, сделан вывод о том, что основным механизмом постепенной деградации обогащенных литием материалов является миграция переходных металлов с формированием шпинелеподобной фазы. Формирование шпинельной фазы при циклировании катода прогрессирует с края кристалла для всех изученных составов, где миграция ионов лития, а, следовательно, и последующая миграция ионов ПМ наиболее интенсивна, что свидетельствует в пользу этого механизма деградации катодного материала.

В заключении представлены основные выводы диссертационной работы, которые соответствуют поставленной цели и задачам исследования.

Результаты проведенных исследований опубликованы в 22 печатных работах, в том числе в 5 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, в 4 статьях по результатам международных конференций и в 13 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертационной работы.

Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных полученных с применением комплекса современных физико-химических методов исследования включая как объемные методы рентгено-фазового анализа (РФА), так и локальные методы анализа микроструктуры на основе просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), локальной электронной микродифракции (SAED) и данных локального элементного анализа (EDX) вещества.

Работа в целом производит хорошее впечатление и выполнена на высоком уровне, однако имеется ряд замечаний:

Замечания

При описании методики синтеза методом соосаждения карбонатов переходных металлов с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития (стр. 51-52) проведен подбор оптимальной температуры синтеза и времени выдержки прекурсора, но не отмечено на основании чего выбран двухстадийный температурный отжиг при 480 и 900 °С на стадии твердофазной реакции?

В главе 3 приводится много зависимостей как разрядной емкости, так и разрядной энергии исследуемых материалов от номера цикла или тока разряда (например, Рис. 3.9 (стр. 73), Рис. 3.10 (стр. 74), но нигде не указана погрешность измерения этих характеристик. То же самое относится и к приведенным значениям в Таблице 9 (стр. 88).

В разделе 3.3 (стр. 93) указывается, что образцы, полученные методом горения, отличаются меньшей величиной насыпной плотности. Вместе с тем эти данные в работе не приведены и не обсуждается влияние насыпной плотности на характеристики материала.

Указанные замечания носят частный характер, не снижают общего уровня выполнения работы и не ставят под сомнение результаты проведенного исследования.

Таким образом считаю, что диссертационная работа Печень Лидии Сергеевны «Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием» является законченной научно-квалификационной работой, полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 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., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и ее автор заслуживает присуждения научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник ИОНХ РАН, профессор, д.х.н.

 С.Ф. Маренкин

10 июня 2021

ИОНХ РАН им.Н.С.Курнакова

119 991, Москва, Ленинский проспект. 31

тел (495) 9520787

Факс (495) 9541276

email:marenkin@rambler.ru



Сведения об официальном оппоненте

Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, наименование отрасли науки, специальности, которыми защищена диссертация	Полное наименование организации, являющейся основным местом работы, занимаемая должность	Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях на последние 5 лет (не более 15 публ.)
Маренкин Сергей Федорович	Доктор химических наук 02.00.01 – неорганическая химия 02.00.04 – физическая химия	ФАНО России Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Marenkin S.F., Ril' A.I., Fedorchenko I.V., Kozlov V.V. Synthesis of Ferromagnetic Alloys Semiconductor-Ferromagnet in the CdAs₂-MnAs System // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, №. 8, pp. 1219-1225. 2. Marenkin S.F., Ril' A.I. Al-Mn Hard Magnetic Alloys as Promising Materials for Permanent Magnets (Review) // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, №. 14, pp. 2007-2019. 3. Oveshnikov L. N., Davydov A. B., Suslov A. V., Ril A. I., Marenkin S. F., Vasiliev A. L., Aronzon, B. A. Superconductivity and Shubnikov - de Haas effect in polycrystalline Cd₃As₂ thin films // Scientific reports, 2020, Vol. 10, №. 1, art. num.4601. 4. S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.D. Izotov, M.G. Vasil'ev, Physicochemical Principles Underlying the Synthesis of Granular Semiconductor-Ferromagnet Magnetic Structures Exemplified by Al^{III}GeAs₂ (Al = Zn, Cd) Materials // Inorganic Materials, 2019, V.55, No. 9, P. 865-872. 5. O. Rabinovich, A. Savchuk, S. Didenko, M. Orlova, S. Marenkin, A. Ril, S. Podgornaya, AlGaIn optimization for photodetectors // Optical and Quantum Electronics, 2019, V.51, No.3, Article number 68, P.1-10 6. S.F. Marenkin, A.N. Aronov, I.V. Fedorchenko, A.L. Zheludkevich, A.V. Khoroshilov, V.V. Kozlov, Effect of Particle Size on the Magnetostuctural Transformation of a Manganese Monoarsenide-Based Phase in the ZnGeAs₂-MnAs System // Inorganic Materials, 2018, V. 54, No. 12, P.1187-1192 7. I.V. Fedorchenko, A.R. Kushkov, D.S. Gaev, O.I. Rabinovich, S.F. Marenkin, S.I. Didenko, S.A. Legotin, M.N. Orlova, A.A. Krasnov, Growth method for A^{III}B^V and A^{IV}B^{VI} heterostructures // Journal of Crystal Growth, 2018, V.483, P. 245-250. 8. S.F. Marenkin, A.N. Aronov, Fedorchenko I.V., A.L. Zheludkevich, A.V. Khoroshilov, Vasil'ev M.G., Kozlov V.V., Ferromagnetic-to-Paramagnetic Phase Transition of MnAs Studied by Calorimetry and Magnetic

		<p>Measurements // Inorganic Materials, 2018, V.54, No. 9, P. 863-867</p> <p>9. M. Romcevic, M. Gilic, L. Kilanski, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin, N.Romcevic, Phonon properties of $ZnSnSb_2 + Mn$ semiconductors: Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy, 2018, V. 49, No. 10, P. 1678-1685</p> <p>10. S.F. Marenkin, A.I. Ril', I.V. Fedorchenko, Phase diagram of $ZnAs_2-MnAs$ system // Mendeleev Communications, 2018, V. 8, No. 2, P. 219-221.</p> <p>11. Ril' A.I., Fedorchenko I.V., Marenkin S.F., Kochura A.V., Kuz'ko A.E. Phase equilibria in the $CdAs_2-Cd_3As_2-MnAs$ ternary system// Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2017, V. 62, No.7, P. 976-986.</p> <p>12. A. N. Aronov, S. F. Marenkin, I. V. Fedorchenko, Effect of the cooling rate on the phase composition of crystallized $CdGeAs_2$ melts // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2017, V. 62, No. 12, P. 1645-1651</p> <p>13. С.Ф. Маренкин, А.В. Кочура, И.В. Федорченко, А.Д. Изотов, М.Г. Васильев, В.М. Трухан, Т.В. Шелковая, О.А. Новодворский, А.Л. Желудкевич. Выращивание эвктических композиций в системе $InSb-MnSb$. // Неорганические материалы, 2016, Т.52, №3, С.309-314.</p> <p>14. A.N. Aronov, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, P.N. Vasil'Ev, N.M. Boeva, Phase equilibria in the $ZnGeAs_2-MnAs$ system // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016, P. 103-108</p> <p>15. I.V. Fedorchenko, A.I. Ril', S.F. Marenkin, O.I. Rabinovich, S.A. Legotin, S.I. Didenko, P. Skupinski, L. Kilanski, W. Dobrowolski, Phase diagram of the $ZnSiAs_2-MnAs$ system // Journal of Crystal Growth, 2016, P. 683-687.</p>
--	--	--

Официальный оппонент
Гл.н.с., д.х.н., проф.



Маренкин С.Ф.

Подпись удостоверяю
(печать)

