




УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Института химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук,  
Д.х.н.  М.В. Кузнецов

“ 01 ” июня 2021 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Лидии Сергеевны Печень  
«Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов. Поиск  
путей достижения высоких электрохимических характеристик структур,  
обогащенных литием», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Л.С. Печень посвящена комплексному исследованию физико-химических характеристик и структуры обогащенных литием катодных материалов с целью сформулировать методологию повышения их электрохимических характеристик. Работа находится в русле проводимых в РФ и за рубежом фундаментальных исследований созданию эффективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Несмотря на обилие научных публикаций по данной тематике, существует множество нерешенных проблем, связанных с устойчивым циклированием ЛИА, оптимизацией способов синтеза и по оптимизации целевых характеристик, в частности, катодов общего состава  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ ,  $a+b+c=1$ ). Несмотря на то, что данные материалы теоретически дают возможность достичь высоких значений разрядной емкости и имеют хороший потенциал для промышленного использования, их успешное использование не может быть реализовано без детального изучения кристаллического строения, возможностей, которые открывает модифицирование их поверхности и т.п. Детальное изучение наиболее успешной технологии синтеза, взаимодействия между основой и оксидными покрытиями, морфологии, микроструктуры и функциональных свойств катодов на различных вариантах исследуемых материалов являются **актуальной научной задачей**.

Выбранная тема исследования сформулирована во введении и подкреплена **литературным обзором**, где Л.С. Печень рассматривает как историю и развитие научных взглядов на ЛИА и катодные материалы, в частности. Из обилия научной информации для подробного научного анализа выбраны «слепые» пятна и «слабые места» исследований обогащенных литием оксиды ПМ общего состава  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ ,  $a+b+c=1$ ). Выявленные проблемы диссертант осветила в литературном обзоре и на основе сжатого анализа литературы, а также противоречивых сведений о строении  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ею сформулированы **цели и задачи диссертационной работы**.

**Вторая глава** диссертации посвящена методике эксперимента. Для получения катодных материалов из многообразия методов синтеза выбраны наиболее хорошо себя зарекомендовавшие методы получения 1) через соосаждение карбонатных (гидроксидных) прекурсоров ПМ с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития; 2) метод Печени. Идентификация фаз и исследование их структур выполнены методами точного рентгенофазового анализа (РФА) в том числе *in situ* во время электрохимических испытаний. Данные о химическом составе соединений получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Химическое состояние металлов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Удельная поверхность образцов (*S<sub>уд</sub>*) измерена методом БЭТ. Морфологию, микроструктуру, а также

равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов изучена с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии в комплексе с локальной электронной дифракцией (ЭД) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС/EDX). Проведен анализ распределения частиц по размерам с помощью лазерного анализатора. Дополнительная информация получена при исследовании магнитных свойств образцов.

Электрохимические испытания катодного материала проводили в литиевых полужайках с металлическим литием в режиме гальваностатического циклирования и в режиме гальваностатического прерывистого титрования (ГПТТ). Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)<sup>19</sup> выполнена в трехэлектродных ячейках при разных скоростях развертки.

Широкий комплекс использованных методик исследования отвечает современным требованиям к постановке научного эксперимента. Можно констатировать, что в **работе использована современная аппаратура, а квалифицированное ее применение соответствует поставленным в работе задач.**

В **третьей главе** обсуждаются основные результаты диссертационного исследования. Глава структурирована в виде трех разделов. В разделе 3.1. представлены результаты физико-химических исследований оксидов состава  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , полученных при разных условиях синтеза. Обсуждается влияние метода и условий синтеза на морфологию и структуру материалов и на функциональные свойства катодов на их основе. Автор грамотно ставит вопросы и обозначает наиболее оптимальные пути, чтобы методики можно было проецировать на основы вероятных технологических процессов получения исследуемых катодных материалов. Например, большое внимание уделяется укрупнению фракций, снижению доли агломератов менее 1 мкм для повышения устойчивости электрода к воздействию электролита. Ведется контроль соотношения катионов взаимопопыляемыми методами. В результате физико-химической аттестации образцов  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  и анализу их электрохимического поведения продемонстрировано, что карбонатный метод осаждения прекурсора наиболее оптимален и позволил хорошие разрядные емкости при различных токах разряда при умеренно продолжительном циклировании, что в целом характерно для немодифицированных катодных материалов данного типа.

В разделе 3.2 изучено влияние различных оксидных допантов, K, Na, Mg, Cr и Zr, на электрохимические свойства оксида состава  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , Исследовали стабильность циклирования, падение напряжения и скоростные характеристики допированных оксидов. Допанты представляют собой разные классы оксидов, что весьма полезно для сравнительного анализа результатов их применения. Выполнен большой объем по получению зарядно-разрядных данных при циклировании допированных катодов в составе ячеек. Проведён анализ результатов с позиций энергии связи металл-кислород, ионных радиусов катионов, рассмотрена миграция катионов вблизи поверхности катода, влияние вхождения катионов в разные кристаллохимические позиции фаз, из которых состоит катодный материал. Например, получены данные о том, что, введение в слой лития K и Na, приводя к увеличению параметров кристаллической решетки значительно повышает скоростные свойства катодов. Вместе с тем, введение калия более эффективно с точки зрения циклируемости.

В разделе 3.3 представлены основные результаты исследований оксидов с различным отношением моноклинной ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) и тригональной фаз ( $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ), а именно составы:  $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . у исследованных соединений определены магнитные характеристики, плотность границ фаз, проведено гальваническое циклирование в трех диапазонах напряжений. Лучшей циклируемостью среди исследованных оксидов обладает

состав  $0.35 \text{ Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65 \text{ LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Для этого образца получены большие коэффициенты диффузии ионов лития ( $\text{DLi}^+$ ) для процессов деинтеркаляции и интеркаляции, рассчитанные из ЦВА кривых при разных скоростях развертки. После 100 циклов заряда/разряда в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, ток 80 мА/г катоды разных составов были проанализированы методом ПЭМ совместно с расшифровкой локальной ЭД. Установлено, что во всех образцах обнаружена третья фаза – шпинель, что объясняет механизм деградации обогащенных литием материалов данного типа.

К наиболее интересным и значимым с научной и практической точек зрения результатам, полученным в диссертационной работе, следует отнести следующее.

1) Показано, что тригональная  $\text{LiMO}_2$  и моноклинная  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  фазы в структуре обогащенных литием оксидов формируют нанодоменную структуру, а также наноструктуры срастания согласно эпитаксиальным правилам для кристаллизации структурно родственных фаз. Обнаружено, смешение всех трех переходных металлов (никель, кобальт и марганец) в кристаллических решетках обеих фаз. Впервые показано, что моноклинная фаза в оксидах исследованных составов является ограниченным твердым раствором  $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  ( $x+y+z=1$ ), концентрации металлов в котором близки к заложенным в синтезе соотношениям.

2) Автор указала на зависимость между деградацией обогащенных литием оксидов и формированием дефектной шпинельной фазы, которая дает дополнительную емкость при циклировании малыми токами.

3) Исследование введения в катодный материал состава  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  разных допантов на позиции ПМ свидетельствуют в пользу того, что ключевым фактором улучшения стабильности циклирования материалов является энергия связи элемента с кислородом. Введение Mg с меньшей энергией связи по сравнению с Sr и Zr, усиливает связь ПМ с кислородом, затрудняя их миграцию и подавляя фазовый переход в шпинельную структуру.

4) Найден оптимальный фазовый состав катодного материала с точки зрения его функциональных характеристик. Большую удельную разрядную емкость, лучшие циклируемость и скоростные характеристики показал оксид, содержащий 35% моноклинной фазы,  $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Автор высказала предположение, что это следствие оптимизации соотношения между моноклинной и тригональной фазами с точки зрения соотношения размеров и количества частиц фаз, приводящее к облегчению процесса диффузии ионов лития. К тому же для него характерно большее число наноструктур срастания с ультратонкими слоями двух фаз, улучшающее кинетику процесса электрохимической интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Несомненно, что в работе получены **новые оригинальные результаты** в области физической химии, которые весьма полезны для направленного поиска новых эффективных положительных электродов ЛИА.

В ходе рассмотрения диссертации возникли следующие вопросы и замечания.

1. Стр.8. По какому принципу вели расчет распределения частиц, по объему или по числу?
2. Стр.13. Традиционно считается, что предел извлечения лития из  $\text{LiCoO}_2$  составляет  $2/3$  номинального значения. Необходимо указать источник, в котором это выполнено на 50%.
3. стр.42. Поскольку методы синтеза в реакциях горения (SCS, SHS и CS) весьма существенно отличаются друг от друг, то их не объединяют в единый метод, тем более, что в SHS не используют растворы и не используют при синтезе катодных материалов ЛИА.

4. Стр.44. SCS может быть реализован выпариванием раствора до образования и последующего возгорания ксерогеля (собственно процесс горения) или сжиганием геля (ксерогеля) в муфельной печи). Но это не режимы! В SCS различают три режима протекания реакций окисления-восстановления: режим тлеющего горения, объемного горения и реакции в условиях избытка органического компонента (иногда его относят к SHS).
5. Стр.44. ссылка 141 приведена на английском языке, но журнал «Электрохимическая энергетика» не имеет английской версии.
6. Стр. 62. Каков механизм (и полезность) использования гидроксида аммония как хелатирующего агента?
7. Стр.71. Для подтверждения формирования твердого раствора на основе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  кроме результатов локального анализа следовало бы привести параметры кристаллической решетки соединения в сравнении с чистым  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .
8. Стр.78. В литобзоре автор приводит достаточно много данных по допированию в позициях лития и d-металлов. Почему сделан выбор концентрации допантов в 2 мол.-%?
9. Стр.107. рис.3.36. Падение удельной энергии разряда на 20-м цикле на 37-38% нельзя считать хорошим результатом.
10. По тексту диссертации есть замечания к оформлению рисунков и ссылок; часть ссылок на русские журналы (ЖНХ, Неорганические материалы) приведены на английском языке; в ряде рисунков надписи осей сделаны на английском языке,

Отмеченные недостатки не принципиальны и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация Л.С. Печень **выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование** в области физической химии, в ходе которого получены весьма интересные и полезные для практики данные по физико-химическим, структурным и морфологическим характеристикам обогащенных литием катодных материалов ЛИА.

Избранный автором подход к постановке эксперимента хорошо обоснован, вполне корректен и согласуется с тенденциями и современными требованиями к исследованию подобных объектов, что обеспечивает высокую **достоверность полученных в работе результатов**. Автором выполнен большой объем анализов, физико-химических и электрохимических измерений, расчетов, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. По теме диссертации опубликованы 22 работ: 5 статей в журналах из списка ВАК, 4 публикации по результатам международных конференций 13 тезисов докладов. Материалы работы докладывались на международных, молодежных, региональных и Всероссийских конференциях с международным участием.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. Автореферат аккуратно оформлен и полностью отражает содержание диссертации и соответствует требованиям ВАК РФ.

**Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.**

Результаты диссертации могут быть использованы для постановки новых исследований в области разработки электродных материалов для ЛИА и в методологических целях в научных и образовательных учреждениях.

Таким образом, представленная к защите диссертация Л.С. Печень является законченной научно-исследовательской работой. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. По своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической

значимости, объемы выполненных исследований диссертационная работа 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 химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор Л.С. Печень, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Печень Л.С. и отзыв на нее были заслушаны и одобрены на расширенном семинаре лаборатории химии соединений редкоземельных элементов ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, (протокол № 01 от 01 июня 2021 г).

Зав. лабораторией химии  
соединений РЗЭ, к.х.н.

В.Д. Журавлев

Главный научный сотрудник лаборатории химии соединений РЗЭ,  
член-кор. РАН

В.Г. Бамбуров

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)  
Почтовый адрес организации: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Подписи Зав. лабораторией химии соединений РЗЭ ИХТТ УрО РАН, к.х.н. В.Д. Журавлева и  
Главного научного сотрудника лаборатории химии соединений РЗЭ ИХТТ УрО РАН, член-  
кор. РАН В.Г. Бамбурова

заверяю

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.



Е.А. Богданова

**СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**  
По диссертационной работе Печень Лидии Сергеевны

«Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – физическая химия

Полное наименование Организации В соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	ИХТТ УрО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес организации	620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
Веб-сайт	www.ihim.uran.ru
Телефон	8(343)374-44-95
Адрес электронной почты	server@ihim.uran.ru
Список основных публикаций работников по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. E.V. Lanina, V.D. Zhuravlev, L.V. Ermakova, A.N. Petrov, A.V. Pachuev, N.V. Sheldeshov. Electro-chemical performances of composite cathode materials <math>\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2</math> and <math>\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2</math>. <i>Elec-trochimica Acta</i>. 212 (2016) 810–821.</li> <li>2. Sh. M. Khaliullin, V. D. Zhuravlev, and V. G. Bamburov. Solution-Combustion Synthesis of Oxide Nanoparticles from Nitrate Solutions Containing Glycine and Urea: Thermodynamic Aspects. <i>International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis</i> (2016) Vol. 25, No. 3, pp. 139–148.</li> <li>3. В. Д. Журавлёв, О. В. Бушкова, А. В. Пачуев, К. В. Нефёдова. Электрохимическое поведение катодного материала <math>\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2</math>, полученного в реакциях горения. <i>Электрохимическая энергетика</i>. 15 (2015), № 4. С. 165–172.</li> <li>4. V. D. Zhuravlev, A. V. Pachuev, K. V. Nefedova, L. V. Ermakova. Solution combustion synthesis of <math>\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2</math> as a cathode material for lithium-ion batteries. <i>Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis</i>, 2018, Vol. 27, No. 3, 154–161.</li> <li>5. В. Д. Журавлев, Ш. М. Халиуллин, Л. В. Ермакова, В. Г. Бамбуров. Синтез и свойства оксидов марганца, полученных в реакциях горения с глицином и лимонной кислотой. <i>Журн. Неорган. Химии</i>. 2020. Т. 65. №.10. с. 1317-1324.</li> <li>6. В.Д. Журавлев, С.И. Щеколдин, С. Андрюшин, Е.А. Шерстобитова, К.В. Нефедова, О.В. Бушкова. Электрохимические характеристики и фазовый состав литий марганцевой шпинели с избытком лития <math>\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4</math>. <i>Журн. Электрохимическая энергетика</i> 2020. т. 20. №3. С. 157-170.</li> </ol>

	7. E. Yu. Evshchik, E.A. Sanginov, R.R. Kayumov, V. D. Zhuravlev, O. V. Bushkova, Y. A. Dobrovolsky. Li4Ti5O12/LiFePO4 Solid-State Lithium-Ion Full Cell with LithiatedNafion membrane. Int. J. Electrochem. Sci., 2020. Vol.15.p. 2216 – 2225.
--	---

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

Е.А. Богданова

01 Июня 2021

