

«УТВЕРЖДАЮ»:

Зам. директора
ИОНХ им Н.С. Курнакова РАН,
Чл.-корр. РАН, д.х.н.
К.Ю. Жижин
«22» апреля 2021 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2016-2020 гг. соискатель Печень Лидия Сергеевна обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН и работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с сентября 2016 года и в должности младшего научного сотрудника с сентября 2020 года.

Научный руководитель - кандидат химических наук Махонина Елена Вячеславовна, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Печень Лидией Сергеевной выполнен большой цикл работ по разработке методов синтеза и исследования электрохимически активных материалов катода для литий-ионных аккумуляторов на основе сложных оксидов никеля, кобальта и марганца с высоким содержанием лития, потенциально обладающих высокой энергоемкостью. Выбранная тема весьма актуальна в настоящее время, поскольку появление новых технологий вызывает потребность в разработке новых и усовершенствовании имеющихся катодных материалов для ЛИА прежде всего с целью увеличения их удельной энергоемкости и мощности. Работа соискателя состоит из трех разделов. Первый посвящен определению оптимальных методов и параметров синтеза сложных оксидов $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$), состав которых может быть также записан в общем виде как $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$. Исследованы условия получения оксидов состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMO}_2$ методами соосаждения и модифицированным методом Печини, определены оптимальные параметры синтеза с точки зрения их функциональных свойств (электрохимических характеристик). Во втором разделе исследовано влияние катионного замещения на структуру, морфологию, физико-химические свойства и электрохимические параметры оксида того же состава. В третьем разделе диссертации исследовано влияние изменения фазового состава (изменение x) на структуру, микроструктуру, физико-химические характеристики и их функциональные свойства как катодных материалов. Полученные в работе результаты позволили сделать выводы о механизме деградации катодного материала и предложить оптимальные составы и методы их получения. В диссертации поставлены и решены актуальные и практически значимые задачи физической химии, связанные с механизмом работы электрохимически активных материалов литий-ионных аккумуляторов.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором. Личный вклад соискателя Печень Л.С.

заклучался в планировании и проведении эксперимента, обобщении, анализе и интерпретации результатов, написании статей и диссертации.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность результатов исследования подтверждается согласованностью данных, полученных с применением комплекса современных инструментальных методов, таких как рентгенофазовый анализ, элементный анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия в комплексе с локальной электронной дифракцией и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, магнитные измерения. Функциональные характеристики изучаемых систем в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторов охарактеризованы комплексом электрохимических испытаний в режимах гальваностатического циклирования, гальваностатического прерывистого титрования, а также методом циклической вольтамперометрии.

Новизна и практическая значимость исследования.

1. Впервые проведено комплексное исследование влияния состава, включая допирование различными элементами, метода и условий синтеза на микроструктуру, морфологию и функциональные свойства обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$, $x=0.2-0.5$).

2. Обнаружено, что тригональная LiMO_2 и моноклинная Li_2MO_3 фазы в структуре обогащенных литием оксидов формируют нанодоменную структуру, а также наноструктуры срастания согласно эпитаксиальным правилам для кристаллизации структурно родственных фаз. Найдено, что в обеих фазах присутствуют все три ПМ. Таким образом, впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза в оксидах исследованных составов формируется в виде ограниченного твердого раствора Li_2MO_3 ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$).

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

4. Установлено, что основным механизмом формирования шпинелеподобной структуры при циклировании является процесс миграции ионов ПМ. Данные по введению в оксид 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 и Li 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.

5. Впервые показано влияние фазового состава оксида на его микроструктуру и кинетику процесса циклирования (коэффициент диффузии ионов лития). Оксид состава $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ обладает лучшими электрохимическими характеристиками в ряду исследованных, независимо от метода формирования. Для этого состава обнаружено наибольшее количество структур срастания с ультратонкими слоями фаз с высокой плотностью границ раздела нанодоменов, что должно способствовать диффузии ионов Li. По результатам ЦВА обнаружен большой коэффициент диффузии лития в этом образце по сравнению с остальными. Испытания в режиме ГПТТ обнаружили для него также меньшее изменение поляризационного сопротивления в ходе циклирования, что свидетельствует о большей структурной устойчивости оксида.

Выбранная схема работы, включающая в себя изучение влияния метода и условий синтеза, фазового состава и природы вводимых допантов на микроструктуру получаемого оксида позволяет сделать выводы о причинах процессов деградации обогащенных литием материалов и о возможных способах подавления этих процессов.

Создание новых катодных материалов для ЛИА является одной из наиболее актуальных проблем современной химии материалов. Полученные в ходе работы результаты представляют как теоретический, так и практический интерес для разработки энергоемких катодных материалов ЛИА.

Ценность научных работ соискателя состоит в экспериментальном исследовании влияния метода получения, микро- и наноструктуры, химического и фазового состава на функциональные свойства обогащенных литием оксидов переходных металлов, которые являются перспективными материалами катода литий-ионного аккумулятора. На основании полученных данных установлена

зависимость между деградацией обогащенных литием оксидов и формированием дефектной шпинельной фазы, основным механизмом образования которой служит миграция переходных металлов. Показано, что при допировании оксида $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ основное влияние на функциональные свойства материала оказывает энергия связи допанта с кислородом. Исследована кинетика процесса электрохимической интеркаляции-деинтеркаляции лития. Установлено существование в составе оксидов моноклинной фазы Li_2MO_3 в виде ограниченного твердого раствора ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$). Установлена зависимость микроструктуры, кинетики процесса циклирования и структурной устойчивости обогащенных литием оксидов от фазового состава.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Печень Лидии Сергеевны соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

П.5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

П.7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные результаты работы 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 всероссийских и международных конференций.

Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. E.V. Makhonina. Li rich and Ni-rich Transition Metal Oxides: Coating and Core-Shell Structures / E.V. Makhonina, L.S. Maslennikova, V.V. Volkov, A.E. Medvedeva, A.M. Rumyantsev, Yu.M. Koshtyal, M.Yu. Maximov, V.S. Pervov, I.L. Eremenko // Applied Surface Science. – 2019. – V.474. – P. 25-33, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159>.

2. **Л.С. Печень.** Влияние метода синтеза на функциональные свойства обогащенных по литию сложных оксидов состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, В.С. Первов, И.Л. Еременко // Журнал Неорганической Химии. – 2018. – Т.63. – №12. – С. 1522–1529, DOI: 10.1134/S0044457X18120176.

3. **Л.С. Печень.** Влияние состава на электрохимические свойства катодных материалов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, В.В. Волков, А.С. Головешкин, В.С. Первов, И.Л. Еременко // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2019. – №2. – С. 293-300, <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2385-7>.

4. Е.В. Махонина. Синтез, микроструктура и электрохимические свойства катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе слоистых оксидов, обогащенных литием / Е.В. Махонина, **Л.С. Печень**, В.В. Волков, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, А.О. Дмитриенко, Ю.А. Политов, В.С. Первов, И.Л. Еременко // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2019. – №2. – С. 301-312, <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2386-6>.

5. **Л.С. Печень.** Влияние допантов на функциональные свойства катодных материалов с высоким содержанием лития для литий-ионных аккумуляторов / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.Е. Медведева, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, Ю.А. Политов, А.С. Головешкин, И.Л. Еременко // Журнал Неорганической Химии. – 2021. – Т.66. – №5. – С. 1–13, DOI: 10.31857/S0044457X21050147.

Публикации по результатам международных конференций:

1. **L.S. Pechen.** Synthesis and electrochemical performance of Li-rich $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.2-0.5$) cathode materials for lithium-ion batteries / **L.S. Pechen**, E.V. Makhonina, A.M. Rumyantsev, Yu.M. Koshtyal, A.S. Goloveshkin, V.V. Volkov, Yu.A. Politov, I.L. Eremenko // IOP Conference Series: Materials Science & Engineering. – 2019. – V.525. – P. 012042, doi:10.1088/1757-899X/525/1/012042.

2. **L. Pechen.** Investigation of capacity fade and voltage decay in Li-rich cathode materials with different phase composition / **L. Pechen**, E. Makhonina, V. Volkov, A. Rumyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Proceedings of the

11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). – 2020., <https://doi.org/10.37904/nanocon.2019.8622>.

3. Makhonina, E. Electrochemical, structural and magnetic study of Li-rich cathode materials for Lithium-ion battery / E. Makhonina, **L. Pechen**, V. Volkov, A. Rummyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Proceedings of the 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). – 2020., <https://doi.org/10.37904/nanocon.2019.8621>.

4. Korobov, D.D. Features of improved capacity at high discharge rate of K-doped Li-rich cathodes for LIBs / D.D. Korobov, I.V. Mitrofanov, K.A. Pushnitsa, A.E. Kim, Yu.M. Koshtyal, **L.S. Pechen**, A.A. Popovich, M.Yu. Maximov // Materials Today: Proceedings. 2020. – in press, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.566>.

5. Makhonina, E.V. Complex lithium nickel cobalt manganese oxides: core-shell structures and Li-rich composites / E.V. Makhonina, L.S. Maslennikova, V.V. Volkov, A.E. Medvedeva, A. M. Rummyantsev, Yu. M. Koshtyal, V. S. Pervov, I.L. Eremenko // Book of Abstracts 2nd International Conference on Advanced Energy materials. September 11-13 2017. – Guildford, England. –2017. – Abstract ID 134.

6. Volkov, V.V. On the formation of epitaxial coating Al₂O₃ film leading to lifetime expansion for lithium-ion cathode material / V.V. Volkov, E.V. Makhonina, A.E. Medvedeva, L.S. Maslennikova, Yu. A. Politov, I.L. Eremenko On the formation of epitaxial coating Al₂O₃ film leading to lifetime expansion for lithium-ion cathode material // Book of Abstracts 2nd International Conference on Advanced Energy materials. September 11-13 2017. – Guildford, England. –2017. – Abstract ID 114.

7. Makhonina, E.V. Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries / E.V. Makhonina, A.E. Medvedeva, L.S. Maslennikova, A.M. Rummyantsev, Yu.M. Koshtyal, Yu.A. Politov, V.V. Volkov, V.S. Pervov, I L. Eremenko // Book of Abstracts The 2017 E-MRS Fall Meeting. September 18-21 2017. – Warsaw, Poland. –2017. – A.P1.24.

8. Volkov, V.V. An epitaxial alumina coating helps to improve the lifetime of lithium-ion batteries / V.V. Volkov, E.V. Makhonina, A.E. Medvedeva, L. S. Maslennikova, Yu.A. Politov, I.L. Eremenko // Book of Abstracts The 2017 E-MRS Fall Meeting. September 18-21 2017. – Warsaw, Poland. –2017. – A.P1.20.

9. Печень, Л.С. Обогащенные по литию сложные оксиды переходных металлов в качестве материала положительного электрода литий-ионного

аккумулятора / Л.С. Печень, Е.В. Махонина, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, В.В. Волков // Сборник тезисов докладов VIII Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 10-13 апреля 2018. –Москва. – 2018. – С. 69-70.

10. Makhonina, E.V. Influence of synthesis conditions and post-synthesis treatment on the electrochemical performance of Li-rich NMC/ E.V. Makhonina, L.S. Pechen, A.M. Rummyantsev, Yu.M. Koshtyal, V.V. Volkov, Yu.A. Politov, V.S. Pervov, I.L. Eremenko // Book of Abstracts XV International Conference Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems. 17-20 сентября 2018. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 169-171.

11. Волков, В.В. Нанокompозитные катоды, обогащенные литием и марганцем. Анализ структуры методами электронной микроскопии / В.В. Волков, Е.В. Махонина, Л.С. Печень, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, И.Л. Еременко // Book of Abstracts XV International Conference Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems. 17-20 сентября 2018. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 77-80.

12. Печень, Л.С. Синтез и электрохимические свойства катодных материалов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов / Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Волков В.В., Еременко И.Л. // Сборник материалов Четвертого Междисциплинарного Научного Форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 27-29 ноября 2018. –Москва. – 2018. –Т.2. – С. 574-576.

13. Печень, Л.С. Синтез и исследование оксидов состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора / Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Волков В.В., Политов Ю.А., Еременко И.Л. // Сборник тезисов докладов IX Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 9-12 апреля 2019. –Москва. – 2019. – С. 109-110.

14. Pechen, L. Investigation of capacity fade and voltage decay in Li-rich cathode materials with different phase composition / L. Pechen, E. Makhonina, V. Volkov, A. Rummyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Book of Abstracts 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). October 16-18 2019. – Brno, Czech Republic. – 2019. – P. 41-42.

15. Volkov, V. Electrochemical, structural and magnetic study of Li-rich cathode materials for Lithium-ion battery / V. Volkov, L. Pechen, E. Makhonina, A. Rummyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Book of Abstracts 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). October 16-18 2019. – Brno, Czech Republic. – 2019. – P. 41.

16. Печень, Л.С. Исследование процессов деградации катодных материалов состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ для литий-ионного аккумулятора / Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Волков В.В., Политов Ю.А., Еременко И.Л. // Сборник тезисов докладов X Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 6-10 апреля 2020. –Москва. – 2020. – С. 66-67.

17. Печень, Л.С. Эффект допирования натрием и калием обогащенных литием катодных материалов для литий-ионного аккумулятора / Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е., Политов Ю.А., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Еременко И.Л. // Сборник тезисов докладов XI Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 6-9 апреля 2021. –Москва. – 2021.

Таким образом, диссертация Печень Лидии Сергеевны является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для физической химии – установление механизма деградации обогащенных литием оксидов различного фазового состава при использовании в качестве активного материала катода ЛИА.

Диссертационная работа Печень Л.С. 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.

Диссертационная работа «Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием» Печень Лидии Сергеевны

рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на заседание секции «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» Учёного Совета ИОНХ РАН от 21 апреля 2021 г. Присутствовало на заседании 28 человек, из них докторов наук - 9, кандидатов химических наук - 12.

Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

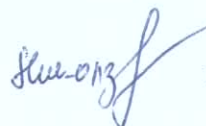
Протокол №3 От 21 апреля 2021 г.

Председатель секции Ученого совета,



академик, д.х.н. Еременко И.Л.

Секретарь секции Ученого совета,



к.х.н. Николаевский С.А.