

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Куриленко Константина Александровича на тему «Модификация катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела

Актуальность темы. Работа выполнена в области наиболее энергоемких вторичных источников тока – литиевых аккумуляторов. Одним из лимитирующих факторов энергоемкости таких аккумуляторов является электрохимическая емкость катодного материала. Также важными требованиями к катодным материалам являются: возможность использования высоких токов заряда и разряда аккумулятора при сохранении емкости при длительном циклировании, высокая электронная и ионная проводимость катодного материала и отсутствие деградации электролита при контакте с электродными материалами при циклах зарядки и разрядки. Для осуществления этих требований в литературе предлагаются разные подходы, одним из которых является создание новых композиций катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$. Эффективным средством улучшения параметров катодных материалов является использование покрытий, увеличивающих электронную и ионную проводимость катода и реализующих барьерный эффект, проявляющийся в ограничении электрохимического взаимодействия электролита и материала активной фазы. Такими покрытиями являются: аморфный углерод, оксиды металлов, соли, проводящие полимеры и т. д.

Несмотря на то, что углеродные покрытия различных типов широко применяются для катодных материалов, закономерности формирования высокопроводящих покрытий из различных прекурсоров и критерии отбора веществ, выступающих в качестве источников углерода, в литературе системно не описаны. Еще одним важным, но мало освещенным в литературе вопросом являются отличные от барьерных механизмы модификации и активации $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ оксидными и солевыми покрытиями и добавками.

В связи с этим цель, поставленная в работе Куриленко Константина Александровича – поиск методов повышения электрохимической емкости и токонесущей способности композитных катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ – является вполне актуальной.

В работе Куриленко К. А. получен ряд новых научных результатов, имеющих теоретическую и практическую ценность. К наиболее важным, на мой взгляд, можно отнести следующие:

1. Обнаружено и исследовано не описанное в литературе интенсивное взаимодействие $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза органических соединений при температурах свыше 350°C . Показано, что первой стадией взаимодействия является катионное разупорядочение $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$. Интенсивность взаимодействия снижается при использовании органических прекурсоров с высокими температурами плавления ($T > 200^\circ\text{C}$), не содержащих кислорода.
2. Впервые получены и охарактеризованы композитные катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ с двухкомпонентным покрытием « CeO_2 – углерод» с

электрохимической емкостью более 230 мАч/г. Наличие пленки, содержащей sp^2 - гибридный углерод, на поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ уменьшает поляризацию на границе активной фазы с электролитом при циклировании.

3. Синтезированы композиты $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, для которых обнаружено каталитическое воздействие наночастиц CeO_2 , находящихся в контакте с кристаллитами катодного материала, на процессы обратимого окисления ионов O^{2-} в подрешетке $[\text{MO}_6]$ при потенциалах циклирования $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ выше 4.4 В.

Полученные результаты развивают наши представления о закономерностях фазообразования, механизмах влияния оксидных добавок и взаимосвязи «состав – синтез – строение – свойства» для композитных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$. Практическая ценность результатов связана как с увеличением обратимой электрохимической емкости материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$, так и с возможностью научно-обоснованного использования новых добавок и разработки оптимальных методов их нанесения.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных результатов с известными из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа, включая 9 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук, в том числе в трех научных изданиях первого квартиля (Q1), индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 12 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях по тематике работы.

Работа достаточно хорошо структурирована, изложена на 174 страницах, содержит аккуратно оформленные иллюстрации, рисунки и включает 250 библиографических наименований в списке цитируемых работ.

Во введении (1 глава) диссертации обоснована практическая и научная актуальность исследуемой темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

Вторая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены основные характеристики, принципы работы и требования, предъявляемые к компонентам литий-ионных аккумуляторов (катод, анод и электролит), а также показаны современные пути их развития. Более подробно в литературном обзоре автор остановился на катодных материалах с повышенным содержанием лития на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$. Помимо механизмов их работы, рассмотрены основные факторы, влияющие на электрохимические характеристики этих катодных материалов. Кроме этого, проведена систематизация методов синтеза и модификации $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$. В заключении приводится обоснование актуальности данного исследования.

В третьей главе (экспериментальная часть) представлены методики синтеза и методы характеристики материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Комплекс использованных в работе методов исследования был направлен на изучение элементного состава материалов (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ); фазового состава, процессов фазообразования (рентгенофазовый анализ, уточнение структуры по методу Ритвельда, электронная дифракция), морфологии $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и композитов на его основе (растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, измерения удельной поверхности по методу BET); состава пироуглеродных покрытий (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния) и электрохимических характеристик $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и композитов на его основе

Результаты и обсуждение (четвертая глава) делятся на пять подразделов, посвященных различным аспектам исследования и модификации катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ и $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, в которых представлены и обсуждены основные экспериментальные результаты работы.

1. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$. Раздел посвящен влиянию предварительного низкотемпературного отжига прекурсоров на структуру, морфологию и электрохимические характеристики $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, окончательно формирующегося при 900°C . В этом подразделе показано, что наличие стадии предварительного изотермического отжига при 500°C сопровождается уменьшением размера частиц и увеличением катионного разупорядочения.
2. Химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с углеродом и углеродными прекурсорами. Показано, что даже частичное изменение метода синтеза пироуглерода при одном и том же прекурсор - поливиниловом спирте (введение дополнительной стадии формирования поперечных связей в поливиниловом спирте) - приводит к получению композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с различными характеристиками углеродного покрытия
3. Химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с различными оксидными соединениями. В этом разделе экспериментально доказано, что подавляющее большинство материалов, используемых в качестве высокотемпературных керамических носителей, активно реагирует с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при температурах $800-900^\circ\text{C}$. Введение оксида церия на любой стадии синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ приводит к образованию сферических наночастиц CeO_2 на его поверхности.
4. Композиты « $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ ». Показано, что формирование композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, содержащих 1-5 масс. % оксида церия, может приводить к значительному увеличению значений электрохимической емкости катодного материала (свыше $230 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при токе $\text{C}/10$).
5. Композиты « $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ - пироуглерод». Автором показано, что создание композитов « $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ - пироуглерод» является весьма эффективным методом улучшения функциональных параметров катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, когда использование углеродного покрытия не только увеличивает электропроводность, но и увеличивает электрохимическую емкость катодных материалов до значений свыше $200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Автор объясняет это возможным синергетическим

воздействием CeO_2 и пироуглерода на активацию окислительно-восстановительных процессов в анионной подрешетке $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Далее сформулированы выводы, в которых суммированы основные результаты работы.

Стоит отметить логичную структуру работы, попытку связать строение и состав катодных материалов с особенностями исследуемых электрохимических механизмов. Работа Куриленко К. А. обладает внутренним единством, содержит обоснованные заключение и положения, выполнена на высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, по работе есть ряд замечаний:

1. В автореферате содержится фраза (стр.14) «При этом даже частичное изменение метода синтеза пироуглерода (введение дополнительной стадии формирования поперечных связей в ПВС) приводит к получению композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с различными характеристиками углеродного покрытия, в частности, с различным соотношением sp^2 - и sp^3 - форм углерода (Табл. 1).» При этом в Таблице 1 не приводится соотношение sp^2 - и sp^3 связей. Такая же картина наблюдается в диссертации (Рис. 54, Табл.8, Рис. 92, Табл. 18).
2. В диссертации на рисунках (Рис. 54. и Рис. 92), соответствующих РФЭС спектрам, приведен только общий пик, соответствующий сумме интенсивности sp^2 - и sp^3 гибридов, деконволюция которого не произведена, и, соответственно, в таблицах приведена интенсивность общего пика. В этом случае информация, полученная из спектра РФЭС (пик C1s), ограничивается фразой, приведенной на стр.142: «Состав полученного пироуглеродного покрытия уточнялся с использованием декомпозиции спектров РФЭС синтезированных композитов (Рис. 92, Табл. 18). Показано, что более 50% спектра полученного пироуглеродного покрытия составляют компоненты, отвечающие C-C и C=C связям органических остатков пиролиза полистирола».
3. Нет глубокого анализа спектров комбинационного рассеяния (КР). Деконволюция углеродной полосы спектра приведена только в одном случае, отсутствуют таблицы с параметрами D и G пиков углерода (положение, ширина на половине высоты, интенсивность), с помощью которых можно более полно охарактеризовать полученный углеродный материал. Из-за этого автор по спектрам КР дает только качественные оценки структуры углеродного материала. Безусловно, это замечание имеет рекомендательный характер; надеюсь, что автор учтет его в своих дальнейших работах.
4. В работе есть допустимое количество опечаток, которые не влияют на оценку работы. Например, в диссертации пропущена таблица 12, и в тексте после таблицы 11 сразу идет таблица 13. При этом в абзаце на с. 142, посвященном результатам РФЭС, приводится ссылка на Табл. 11, в которой в действительности приводятся значения эффективных ионных радиусов металлов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 - химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой

степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Куриленко Константин Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - химия твердого тела (по химическим наукам).

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств отдела функциональных материалов для химических источников энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии» Российской академии наук

Доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика твердого тела



Пуха Владимир Егорович

16.05.24

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел. +7(985)6455341

Е-таП: pve@icp.ac.ru

"Личную подпись Пухи В.Е. заверяю"
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Доктор химических наук



Б.Л. Психа