

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации К.А. Куриленко «Модификация катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 – химия твёрдого тела

Литий-ионные аккумуляторы за последнюю четверть века стали основными источниками питания как современной портативной электронной аппаратуры, так и электротранспорта. Их эксплуатационные характеристики во многом превышают характеристики аккумуляторов других типов, но проблема их дальнейшего усовершенствования не только не уменьшается, а становится всё более актуальной. Характеристики литий-ионных аккумуляторов в значительной степени зависят от характеристик электродных материалов, причём общепризнано, что именно материал положительного электрода является определяющим. При разработке литий-ионных аккумуляторов были исследованы широкие классы различных соединений, и сейчас наиболее перспективными являются слоистые литированные оксиды никеля–марганца–кобальта (так называемые материалы NMC) и никеля–кобальта–алюминия (материалы NCA). Исследованиям именно материалов семейства NMC посвящена диссертационная работа К.А. Куриленко, что и определяет **актуальность** работы. Актуальность диссертационной работы К.А. Куриленко подтверждается, в частности, тем, что эта работа была поддержана тремя грантами Российского фонда фундаментальных исследований.

Диссертационная работа К.А. Куриленко выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова под руководством известного специалиста в области материаловедения для источников тока доктора химических наук О.А. Шляхтина, что само по себе гарантирует **высокий экспериментальный уровень** работы. Основные экспериментальные результаты получены с использованием разнообразных современных методов физико-химического и электрохимического исследования (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, интегральный и дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, метод БЭТ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, циклические гальваностатические измерения, циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое прерывистое титрование и электрохимическая импедансная спектроскопия). Корректное применение указанных методов обеспечивает высокую **надежность** полученных экспериментальных результатов. **Достоверность** полученных результатов подтверждается также их согласием с сопоставимыми литературными данными.

Наиболее интересные и важные результаты работы К.А. Куриленко, по мнению оппонента, сводятся к следующему.

1. Обнаружено интенсивное взаимодействие тройных литированных оксидов (NMC) с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза органических прекурсоров при не слишком высоких температурах (свыше 350 °C). Установлено, что первой стадией такого взаимодействия является катионное разупорядочение NMC, причём при использовании прекурсоров, не содержащих кислорода, это явление проявляется слабее.

2. Синтезированы композиты сверхлитированного NMC ($\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$) с покрытием из наночастиц диоксида церия; при использовании этого композита в качестве активного материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора обнаружено каталитическое воздействие поверхностных наночастиц диоксида церия на процессы обратимого окисления ионов O^{2-} в подрешетке $[\text{MO}_6]$ при потенциалах положительнее 4.4 В.

3. Предложены и исследованы композиты сверхлитированного NMC ($\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$) с двухкомпонентным покрытием из наночастиц диоксида церия и углерода; обнаружен синергетический эффект такого покрытия.

Другие выводы диссертации имеют более частное значение, но также представляют определённый интерес.

Научная значимость диссертационной работы К.А. Куриленко определяется именно этими основными результатами. Все эти результаты отличаются **новизной**.

Диссертационная работа К.А. Куриленко представляет собой фундаментальное исследование. **Практическая значимость** этой работы (как и практическая значимость всех фундаментальных исследований) в полной мере будет оценена только в более или менее отдалённом будущем. Однако уже сейчас определённые результаты, полученные в работе, могут быть использованы на практике. В частности, комбинированное покрытие поверхности NMC углеродом и диоксидом церия может быть внедрено в практику в ближайшее время. Вызывает сожаление, что в диссертации не приводятся сведения о том, получили ли какие-нибудь практические результаты патентную защиту.

Структура диссертации К.А. Куриленко традиционна. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов, списка из 250 использованных литературных источников, а также приложения. Материал работы изложен на 173 страницах и содержит 96 рисунков и 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость исследования, а также

сформулированы положения, выносимые на защиту. отмечен личный вклад автора, приведены данные об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, в котором приведены общие сведения о литий-ионных аккумуляторах; описаны особенности анодных материалов (материалов отрицательного электрода) и электролитов, а также очень подробно рассмотрены катодные материалы, в том числе, материалы на основе литий-марганцевых шпинелей, двойных фосфатов лития, кобальтата, манганита и никелата лития, двойных и тройных литированных оксидов лития; специальный параграф посвящён применению диоксида церия в положительных электродах. Содержание литературного обзора, в общем, адекватно теме диссертации. Обзор дает представление о современном состоянии рассматриваемой проблемы, и в то же время, свидетельствует о хорошей подготовке автора и его способности работать с научной литературой. Заключение главы 1 представляет собой выводы из литературного обзора, которые позволили К.А. Куриленко обосновать задачи и выбор объектов экспериментального исследования.

Глава 2 посвящена описанию объектов и методов эксперимента. Здесь подробно описаны методики синтеза исследуемых материалов, а также подробности исследования взаимодействия тройных литированных оксидов с материалами покрытий. В этой же главе подробно описаны применяемые методики физико-химического и электрохимического исследования синтезированных материалов. В целом, глава 2 позволяет составить полное и правильное представление о методике экспериментальных исследований и оценить достоверность полученных результатов.

В главе 3 приводятся результаты исследований и их обсуждение. При анализе этой главы следует отметить критический подход автора к обсуждению полученных результатов.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Замечания по диссертации.

1. В литературном обзоре подробно рассмотрены тройные литированные оксиды никеля, марганца и кобальта (материалы NMC), и совсем обойдены тройные оксиды никеля, кобальта и алюминия (материалы NCA), хотя значимость таких материалов не меньше, чем материалов NMC

2. Не всегда подробно описан эксперимент. Не указано, как определялась площадь смоченной поверхности, и почему при расчётах результатов GITT она принималась равной площади видимой поверхности. Не указано, как рассчитывалась площадь поверхности образцов NMC с углеродным покрытием. Не указано, как рассчитывалась концентрация

лития, входящая в уравнения на стр. 75. Не объяснено, почему углеродное покрытие на LNM наносили из поливинилового спирта, а на LNMC – из полистирола.

3. Никак не обсуждаются причины значительного (на несколько порядков) различия в коэффициентах диффузии лития в литированном двойном оксиде марганца-никеля (материал LMN), полученных по методам CVA и EIS, хотя для материала LNMC такого различия не наблюдали.

4. Не объяснено, почему нанесение покрытия на поверхность материала LNM приводит к значительному ускорению диффузии в объёме этого материала (рис. 57).

5. Большая часть работы посвящена исследованиям двойного литированного оксида $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, но этот материал не упоминается ни в заявленных задачах работы, ни в выводах.

6. Работа не свободна от редакционных, стилистических и иных погрешностей. Так, все аббревиатуры следовало бы расшифровывать при первом употреблении; на стр. 19 говорится о высоковольтном пике на гальваностатической кривой (рис. 3), хотя никаких пиков на этой кривой нет (пики проявляются на CVA), это же замечание относится к рис. 20, стр. 42; масштаб по осям диаграммы Найквиста должны быть одинаковыми (стр. 83); встречаются невыправленные опечатки.

Отмеченные недостатки носят частный характер и не снижают общую высокую оценку диссертации. Работа К.А. Куриленко вносит существенный вклад в представления о функционировании перспективных положительных электродов литий-ионных аккумуляторов и позволяет заметно улучшить характеристики таких аккумуляторов. Результаты этой работы представляют интерес и будут полезны для Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Института химии твёрдого тела УрО РАН, Национального исследовательского университета (МЭИ), для Московского, и Саратовского государственных университетов, Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева и других исследовательских организаций.

Основное содержание диссертационной работы К.А. Куриленко опубликовано в авторитетных изданиях, в том числе, в журналах, рекомендованных ВАК, и докладывалось и обсуждалось на представительных национальных и международных конференциях. Материалы диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе по специальностям «Технология производства химических источников тока» и «электрохимическое материаловедение». Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Содержание оппонируемой диссертации соответствует специальности 1.4.15 - химия твердого тела (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: (1) разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; (2) конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; (8) изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов

Указанные в отзыве критические замечания не умаляют значимости диссертационного исследования К.А. Куриленко. 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
доктор химических наук
(специальность по диплому
02.00.05 - электрохимия)
профессор
главный научный сотрудник
лаборатории процессов в
химических источниках тока



Александр Мордухаевич Скундин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Тел.: +7 910 415 4337; e-mail: askundin@mail.ru

Подпись А.М.Скундина заверяю:
Секретарь Учёного совета Института
кандидат химических наук



Ираида Германовна Варшавская