

О Т З Ы В

официального оппонента, доктора технических наук Шарикова Феликса Юрьевича на диссертацию Куриленко Константина Александровича «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

1. Актуальность темы диссертации

Фундаментальные проблемы, возникающие при развитии и совершенствовании автономных источников тока – необходимость увеличения удельной разрядной емкости при умеренных и высоких токах разряда и ее сохранения при длительном циклировании. Именно выбор катодного материала в наибольшей степени определяет эти характеристики. Для решения задачи были предложены, среди прочих, материалы со слоистой структурой на основе замещенного кобальтита лития $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, имеющие электрохимическую емкость до 200 мА·ч/г, а также следующее поколение этой группы материалов, на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, обогащенных литием и обладающих повышенной электрохимической емкостью. Их немедленное практическое применение сдерживается недостаточным на данный момент пониманием сложного механизма фазообразования в системе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, необходимостью решить проблему весьма умеренной электронной и ионной проводимости этих материалов, а также найти способы оптимизации морфологии и обеспечения термической и структурной стабильности материалов.

Закономерно, что целью работы был определен поиск методов повышения электрохимических характеристик композитных катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$. Для улучшения электрохимических характеристик катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ в работе было предложено использовать композиты с различными модификаторами. Модификаторы первой группы - на основе углеродных материалов - влияют на характеристики интеркаляции ионов Li^+ и увеличивают проводимость композитного материала. Модификаторы второй

группы призваны защищать катодный материал от взаимодействия с электролитом и предотвращать его деградацию. Таким образом, актуальность темы работы и необходимость проведения соответствующих исследований сомнений не вызывает.

2. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их новизна

Достоверность научных положений, выдвинутых в диссертации Куриленко К.А., новизна и качество экспериментальных результатов, обоснованность выводов и рекомендаций основаны на сознательном выборе объектов исследования, значительном объеме проведенных экспериментальных исследований, использовании современного оборудования и методик для синтеза, физико-химического анализа и оценки электрохимических характеристик композитных катодных материалов. Обобщение полученных результатов, формулирование выводов и рекомендаций проведены с использованием современных представлений неорганической химии, химии твердого тела и физической химии. Значительная часть работы посвящена изучению электрохимических характеристик полученных композитов и обсуждению взаимосвязи с условиями синтеза и нанесения модифицирующих покрытий.

Результаты работы нашли отражение в публикациях в профильных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ. Куриленко К.А. регулярно выступал с научными докладами на конференциях и семинарах по теме диссертационной работы. Общее число опубликованных тезисов докладов – 12.

3. Научные результаты диссертации, их теоретическая и практическая ценность

На защиту автор выносит ряд научных положений и результатов. Кратко их можно представить следующим образом:

1) Изучены процессы фазообразования в системе $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и найдены условия направленного уменьшения размера частиц.

2) Исследовано взаимодействие $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ с углеродом и продуктами пиролиза органических соединений при формировании композитов. Показано, что интенсивность его определяется природой и составом органического прекурсора.

3) Синтезированы композиты $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с оксидом церия, обнаружено каталитическое действие наночастиц CeO_2 на процессы обратимого окисления ионов O^{2-} в подрешетке $[\text{MO}_6]$ при высоких потенциалах циклирования. Это позволило получить сравнительно высокие значения электрохимической емкости (более 220 мА·ч/г).

4) Получены и охарактеризованы композитные катодные материалы состава $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с комбинированным покрытием « CeO_2 – углерод». Показано, что вклад углеродного покрытия состоит в снижении поляризации на границе активной фазы с электролитом в процессе циклирования.

Изучено окислительно-восстановительное взаимодействие $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ с углеродом и продуктами пиролиза органических соединений при повышенных температурах и определена низкотемпературная граница восстановительной деградации при нанесении углеродных покрытий. Показано, что интенсивность деградации снижается при использовании прекурсоров с относительно высокими температурами плавления ($T > 200^\circ\text{C}$). Установлено, что пиролиз полистирола при 450°C приводит к формированию наноструктурированных покрытий на поверхности кристаллитов $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, которые обладают относительно высокой проводимостью вследствие того, что значительная часть углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации.

При выполнении работы были исследованы процессы взаимодействия ряда индивидуальных оксидов с материалами на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ при температурах синтеза и установлена химическая инертность оксидов церия, эрбия и иттербия. При введении оксида церия наблюдалось образование сферических наночастиц CeO_2 на поверхности $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$. Комбинированные композиты, содержащие и оксид церия, и углерод, показали весьма высокие значения электрохимической емкости катодного материала – более 230 мА·ч/г при токе C/10. Такие значения позволили предположить существенный вклад обратимых окислительно-восстановительных реакций в анионной подрешетке $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ в процессы компенсации заряда при электрохимическом циклировании и прямое участие нанокристаллического CeO_2 в качестве катализатора в окислительно-восстановительных процессах в зоне контакта.

Найденные в работе закономерности фазообразования для материалов на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, а также предложенные механизмы влияния оксидных и углеродных добавок при формировании свойств композитных катодных материалов открывают новые возможности для синтеза композитных составов и поиска новых добавок и их сочетаний. Идея получения проводящих углеродных покрытий, предложенная в работе, может быть творчески применена и для других перспективных катодных материалов, содержащих окислители. Очевиден значительный эффект увеличения обратимой электрохимической емкости материалов на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ при использовании комплексных добавок и покрытий на основе нанокристаллического CeO_2 , что может найти практическое применение в источниках тока следующего поколения.

Результаты работы представлены и изложены подробно, обсуждение выглядит убедительно, просматривается позиция Куриленко К.А. при выборе объектов и направления исследования. Автор провел значительный объем экспериментальных исследований по синтезу основы материала и последующему формированию защитных композитных покрытий различной предыстории. Вызывает уважение значительный объем и высокое качество проведенных электрохимических измерений свойств материалов. Предложенный в работе синтетический подход может быть успешно применен и для получения других композитных катодных материалов.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени представлены в 9 статьях из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации для публикации результатов диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science. Общее число опубликованных работ по теме диссертации, включая тезисы докладов – 21.

4. Замечания по работе

1. Автор провел достаточно подробный анализ различных методов синтеза катодных материалов $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ и привел сравнительную таблицу (стр. 53). Группа гидротермальных методов выделяется своими преимуществами, а указанные недостатки в настоящее время значительной степени преодолеваются с использованием методов *in situ* контроля и моделирования гидротермальных реакций. Выбор метода синтеза в работе недостаточно обоснован с точки зрения нацеленности на получение максимально возможных электрохимических характеристик материала.

2. Синтетическая часть работы выглядит достаточно скромно по сравнению с электрохимической частью. Материалы $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ были синтезированы в работе с использованием всего одной группы методов, возможности которых направлены влиять на морфологию частиц весьма ограничены.

3. В литературном обзоре упомянуты проводящие полимеры (например, полипиррол) в качестве возможных объектов для формирования проводящих покрытий композитных катодных материалов. Но это направление не получило развития в работе, автор ограничился полистиролом и поливиниловым спиртом различных предысторий для формирования углеродных покрытий.

4) Автор уделил недостаточно внимания проблеме контроля формы частиц при синтезе катодных материалов $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ и последующем нанесении модифицирующих покрытий.

5) При обсуждении выбора оптимального прекурсора для последующего нанесения углеродного покрытия автор предложил рассматривать $T_{\text{пл}}$ как критерий, по которому можно оценивать его эффективность. Но более важным, на мой взгляд, является химическая природа полимерных цепей и мономеров в их составе. Полистирол по сравнению с ПВХ обладает существенно большей сорбционной способностью и «коксуемостью» за счет своих ароматических групп, и это обстоятельство, а также давление и скорость потока газа - в значительной степени определяют режимы последующего пиролиза, что приводит в итоге к образованию сравнительно прочного углеродного покрытия.

Например, в чистом виде полистирол подвергается пиролизу практически нацело в токе инертного газа в интервале температур 350-480°C (т.е., в отсутствие внешнедиффузионного торможения).

5. Заключение по диссертации

Содержание оппонируемой диссертации **«Модификация катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов»** 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) установление закономерностей "состав – структура – свойство" для твердофазных соединений и материалов; 3) 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.

Сделанные замечания не снижают достаточно высокий уровень выполненной работы, результаты которой, несомненно, интересны и полезны для развития методов синтеза и модифицирования катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, а идеи могут найти применение при работе и с другими объектами. Автореферат диссертации дает представление о структуре и объеме работы, содержит научные положения, краткие результаты и выводы. Количество публикаций по теме диссертации, уровень и тематика изданий соответствует необходимым критериям. 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. Работа 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).

Главный научный сотрудник Научного центра «Проблем переработки минеральных и сырьевых ресурсов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»,
доктор технических наук



Шариков Феликс Юрьевич

« 16 » мая 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(981) 757-30-55, e-mail: Sharikov_FYu@pers.spmi.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.01 – Технология неорганических веществ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Почтовый адрес: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, дом 2.

Официальный сайт в сети Интернет: www.spmi.ru, e-mail: rectorat@spmi.ru

Телефон: +7(812) 328-82-00, Факс +7(812) 327-73-59

Подпись **Шарикова Феликса Юрьевича** заверяю



Е.Р. Яновицкая

16 МАЙ 2024