

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.8**  
**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**  
Решение диссертационного совета от 24 мая 2024 г. № 157

О присуждении Куриленко Константину Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Модификация катодных материалов на основе  $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  для литий-ионных аккумуляторов» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом 22 марта 2024 г., протокол № 153.

Соискатель Куриленко Константин Александрович, 1991 года рождения, в 2013 году с отличием окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова». В период подготовки диссертации Куриленко Константин Александрович обучался в очной аспирантуре химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова по специальности 1.4.15 – «Химия твёрдого тела» с 01.10.2013 г. по 30.09.2017 г. Временно не трудоустроен.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель:

**Шляхтин Олег Александрович** – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии.

Официальные оппоненты:

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН, главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока.

**Пуха Владимир Егорович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств.

**Шариков Феликс Юрьевич**, доктор технических наук, Санкт-Петербургский

горный университет императрицы Екатерины II, главный научный сотрудник Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 9 статей, в том числе по теме диссертации 9 статей, все 9 опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V., Valeev R. G. Modification of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$  cathode material by layered  $\text{CeO}_2\text{-C}$  coating // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019. 23. p. 433-439. Импакт-фактор – 2.5 (JCI), доля участия – 40%.
2. **Kurilenko K. A.**, Petukhov D. I., Garshev A. V., Shlyakhtin O. A. Anionic redox effect on the electrochemical performance of LLNMC- $\text{CeO}_2\text{-C}$  nanocomposites // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. 9(6). p. 775-782. Импакт-фактор – 1.0 (JCI), доля участия – 60%.
3. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V. Catalytic effect of nanostructured  $\text{CeO}_2$  coating on the electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$  // *Solid State Ionics*. 2018. 324. p. 59-64. Импакт-фактор – 3.2 (JCI), доля участия – 40%.
4. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V. Effect of  $\text{CeO}_2$  coprecipitation on the electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2\text{-CeO}_2\text{-C}$  composite cathode materials // *Journal of Power Sources*. 2017. 354. p. 189-199. Импакт-фактор – 9.2 (JCI), доля участия – 40%.
5. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Brylev O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V. Effect of the nanostructured carbon coatings on the electrochemical performance of  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+x}$ -based cathode materials // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2016. 7. p. 1960-1970. Импакт-фактор – 3.1 (JCI), доля участия – 40%.
6. **Kurilenko K. A.**, Gorbunov D. V., Shlyakhtin O. A. Interaction of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$  cathode materials with single and complex oxides at  $900^\circ\text{C}$  // *Ionics*. 2016. 22(5). p. 601-607. Импакт-фактор – 2.8 (JCI), доля участия – 40%.
7. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Brylev O. A., Drozhzhin O. A. The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  // *Electrochimica Acta*. 2015. 152. p. 255-264. Импакт-фактор – 6.6 (JCI), доля участия – 40%.
8. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Brylev O. A., Drozhzhin O. A. On the chemical interaction of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$  with carbon and carbon precursors // *Ceramics International*. 2014. 40. p. 16521-16527. Импакт-фактор – 5.2 (JCI), доля участия – 40%.
9. **Куриленко К. А.**, Брылев О. А., Филиппова Т. В., Баранчиков А. Е., Шляхтин О. А. Криохимический синтез катодных материалов на основе  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  для Li-ионных аккумуляторов // *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*. 2013. 4(1). p. 105-112. Импакт-фактор – 1.0 (JCI), доля участия – 50%.

На автореферат диссертации поступило 5 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твёрдого тела, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах.

Скундин Александр Мордухаевич является ведущим экспертом в области химических источников тока, Пуха Владимир Егорович ведущим специалистом в области углеродных материалов и источников тока, а Шариков Феликс Юрьевич специалистом в области технологии синтеза неорганических веществ.

Большая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой получены следующие новые результаты:

1. При исследовании процессов фазообразования  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$  показано, что наличие стадии предварительного изотермического отжига при  $500^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению размера частиц и увеличению катионного разупорядочения.

2. Впервые обнаружено и исследовано 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  $350^\circ\text{C}$ . 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.

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  $\text{CeO}_2$ , находящихся в контакте с кристаллитами катодного материала, на процессы обратимого окисления ионов  $\text{O}^{2-}$  в подрешетке  $[\text{MO}_6]$  при потенциалах циклирования  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$  выше 4.4 В. Введение диоксида церия и его производных на начальных стадиях синтеза способствует также уменьшению размера кристаллитов  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ . Введение  $\text{CeO}_2$  позволяет увеличить электрохимическую емкость композитов до значений свыше  $220 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ .

4. 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 « $\text{CeO}_2 - \text{углерод}$ » с электрохимической емкостью более  $230 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ . Наличие пленки, содержащей  $\text{sp}^2$ -гибридный углерод, на поверхности  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$  уменьшает поляризацию на границе активной фазы с электролитом при циклировании.

## Практическая значимость работы Куриленко К.А.:

Изученные в ходе работы закономерности фазообразования, механизм каталитического влияния оксидных добавок и взаимосвязи «состав – синтез – строение – свойства» для композитных материалов на основе  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$  открывают возможности для научно-обоснованного использования новых добавок и разработки оптимальных методов их нанесения.

Возможные области применения проводящих углеродных покрытий, предложенных в данной работе, не ограничены катодными материалами на основе  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ . Они могут быть использованы и для других востребованных рынком катодных материалов, содержащих окислители. Значительный практический эффект, связанный с увеличением обратимой электрохимической емкости материалов на основе  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ , может дать целенаправленное использование добавок и покрытий на основе нанокристаллического  $\text{CeO}_2$ .

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Диоксид церия способствует стабилизации процессов обратимого селективного окисления  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  при циклировании. За счет этого происходит увеличение электрохимической емкости композитов на основе  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ , сохраняющееся при циклировании.

2. Содержание кислорода в углеродном прекурсор и доля  $sp^2$ -гибридного углерода в продуктах пиролиза могут влиять на свойства пироуглеродного остатка и, в целом, композита на основе  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ . Минимизация доли кислорода уменьшает степень взаимодействия  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$  с продуктами пиролиза, а увеличение доли  $sp^2$ -гибридного углерода способствует увеличению скорости (де)интеркаляции  $\text{Li}^+$ .

3. Нанесение углеродного покрытия на композиты  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$  с диоксидом церия, в отличие от нанесения на исходный  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ , приводит к значительному увеличению обратимой электрохимической емкости уже при низкой скорости разряда (C/10).

4. Наличие стадии изотермических отжигов  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при  $500^\circ\text{C}$  при синтезе  $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$  влияет на размер образующихся частиц, примесный состав продуктов синтеза и, как следствие, на скорость (де)интеркаляции  $\text{Li}^+$  в структуру активной фазы.

На заседании 24 мая 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Куриленко К.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.15 –

«Химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.15 – «Химия твёрдого тела», из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 23, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Заместитель председателя

диссертационного совета МГУ.014.8

д.х.н., проф., член-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8

к.х.н.

Еремина Е.А.