

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу

Ланиной Елены Владимировны

«Электрохимические характеристики материалов LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ положительного электрода», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

В настоящее время прогресс разнообразных автономных технических устройств и одновременный рост их энергопотребления требуют постоянного повышения мощности и энергоемкости систем их энергообеспечения, основой которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Дальнейшее развитие ЛИА предполагает наращивание удельных характеристик электродных материалов. Одним из направлений решения данной проблемы является создание материала положительного электрода с высокой удельной энергией на основе свёрхлитированных слоистых оксидов переходных металлов с общей формулой $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ или $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$. Практический уровень удельной разрядной емкости этих материалов ~ 280 мА ч/г в диапазоне потенциалов от 4.8 В до 2.2 В. Это обещает значительное преимущество использования таких электродных материалов в сравнении с традиционно применяемыми стехиометрически литированными слоистыми оксидами переходных металлов. В свете этого, диссертационная работа Е.В. Ланиной, направленная на изучение транспортных процессов в материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, определение взаимосвязи их структурных параметров и электрохимических характеристик, диагностика ресурсных характеристик является, безусловно, **актуальной** на сегодняшний день.

Цель и задачи исследования четко сформулированы и характеризуют основные разрабатываемые вопросы в рамках диссертационной работы. **Научная новизна** диссертационной работы четко просматривается: установлена зависимость коэффициента диффузии лития в высоковольтных материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ от содержания лития в материале методами гальваностатического прерывистого титрования и спектроскопии электрохимического импеданса; обнаружено явление переноса марганца из материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ положительного электрода к поверхности отрицательного электрода; обнаружена зависимость сопротивления переноса заряда от степени нестехиометрии слоистых оксидов; обнаружена взаимосвязь гексагональной упорядоченности с величиной поляризационного сопротивления и циклическим ресурсом.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы Е.В. Ланиной подтверждается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов, обоснованным выбором теоретических моделей, применяемых для анализа экспериментальных данных.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы Е.В. Ланиной состоит в установленных зависимостях фазового состава в тройной системе сложных оксидов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ от количества завершенных циклов заряда/разряда; обнаруженной взаимосвязи структурных характеристик материалов (катионного смешения) с их поляризационным сопротивлением; оптимизированных требованиях к структурным параметрам материалов; разработанном способе выявления аккумуляторов с потенциально низким ресурсом; разработанной методике неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования на протяжении более чем 1500 циклов, внедренном в ПАО «Сатурн»; использовании результатов диссертационной работы при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Современные методы исследования в электрохимии», направление подготовки 04.04.01 «Электрохимия».

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе Е.В. Ланиной, прошли серьезную **апробацию**: автор приняла участие в очной форме более чем в 10 конференциях международного уровня, проводимых как в России, так и за рубежом.

Всего Е.В. Ланиной было опубликовано 13 научных работ, среди которых 3 статьи в реферируемых российских и международных журналах, входящих в перечень ВАК, а также индексируемых в российских и международных системах цитирования РИНЦ, Web of Science, Scopus.

Основные результаты диссертационного исследования Е.В. Ланиной можно сформулировать следующим образом:

1. Установлено, что начальные разрядные удельные характеристики материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ на уровне 230 – 250 мА·ч/г, определяются доминированием гибридной тригональной кристаллической структуры с кубической плотной упаковкой слоев d-катионов и части лития. Увеличение емкости материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ до 220 мА·ч/г в процессе циклирования, является следствием изменения фазового состава в тройной системе сложных оксидов.
2. Установлено, что сопротивление переноса заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы в материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ на порядок

выше сопротивления в слоистых монофазных материалах типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Показано, что после циклирования доминирование одной из фаз материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ не происходит, а на перенос заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы материала в различных областях потенциалов влияет тройная система сложных оксидов. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии иона лития для исследуемых материалов находятся в диапазоне $10^{-14} - 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, что сопоставимо со значениями для хорошо изученных и коммерчески успешно применяемых материалов.

3. Обнаружено явление переноса марганца из материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ положительного электрода к поверхности отрицательного электрода.
4. Установлена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, таких как LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$, и показано, что чем меньше это отношение, тем больше сопротивление переноса заряда.
5. Доказана количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением.
6. Разработана методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов.

Структура диссертации Е.В. Ланиной включает введение, 5 глав, выводы и список цитированной литературы. Работа изложена на 162 стр. машинописного текста и включает 74 рисунка, 31 таблицу и список литературы из 215 наименований, а также 3 приложения.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Диссертация хорошо оформлена и иллюстрирована.

Замечания по диссертации:

1. Представляется несколько сомнительным, что коэффициент диффузии из диапазона $10^{-14} - 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ может считаться приемлемым для коммерчески успешно применяемых электродных материалов ЛИА. Довольно простой расчет времени продвижения диффузионного фронта по формуле $\tau = l^2/D$, где l соответствует среднему радиусу частиц материала (во многих случаях $\sim 0.5 \text{ мкм}$), показывает, что для $D = 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ $\tau = 2.5 \cdot 10^5 \text{ с} \approx 70 \text{ часов}$. Это означает, что максимальным током заряда/разряда, при котором может быть реализована близкая к теоретической емкость материала, является чрезвычайно низкий ток около $\sim 0.014 \text{ С}$. В то же время, коэффициент диффузии на уровне $10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$ вообще лежит на нижнем пределе возможности экспериментального определения этой величины.

По всей видимости, в данном случае имеет место несколько заниженная оценка коэффициента диффузии.

2. Ключевой и наиболее сложный момент в анализе импедансных данных – это обоснованный выбор электрической эквивалентной схемы. В настоящей диссертационной работе применяется получившая широкое распространение в литературе так называемая схема Рэндлса. Такая схема не вполне точно моделирует импедансные спектры интеркаляционных электродов, особенно в области высоких частот (хотя ее применяет подавляющее большинство авторов). Очень часто в этой области наблюдается короткий участок спектра, близкий к прямой линии, проходящей под углом $\sim 45^\circ$, что наводит на мысль о проявляющей себя диффузии в области высоких частот. Такая диффузия должна моделироваться включением в схему дополнительного диффузионного импеданса, отличного от диффузии в объеме интеркалята. На части представленных спектров импеданса наблюдается высокочастотный фрагмент такой формы. Было бы желательно привести для таких экспериментальных спектров также и расчетные, отдельно изобразив высокочастотную область в более крупном масштабе. Также имело бы смысл провести обработку экспериментальных импедансных данных по нескольким различным эквивалентным схемам и провести сопоставление результатов между схемами, а также с независимым методом, как в случае данной диссертационной работы, методом гальваностатического прерывистого титрования.

Отмеченные недостатки диссертации носят частный характер и не снижают общую высокую оценку работы.

Диссертационная работа Ланиной Елены Владимировны «Электрохимические характеристики материалов LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ положительного электрода» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2016); она представляет собой **законченную научно-квалификационную работу**, в которой решена научная задача и изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки, имеющие значение для развития электрохимии литиевых систем, используемых в качестве основы литий-ионных аккумуляторов. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, соответствует паспорту специальности 02.00.05 – Электрохимия (в п.п. 1,2,7,8) и может служить основанием для присуждения ее автору,

Ланиной Елене Владимировне ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.05 – электрохимия),

старший научный сотрудник



Иванищев Александр Викторович

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», Центр Сколтеха по электрохимическому хранению энергии

143026, Москва, Инновационный центр Сколково, ул. Нобеля, 3

Тел. +7 (495) 280 14 81

e-mail: a.ivanishev@skoltech.ru

Подпись к.х.н., старшего научного сотрудника Иванищева А.В. удостоверяю:

Менеджер по административным и кадровым вопросам

АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий»

15.03.2017



Коновалова Л.Б.