

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Е.В. Ланиной «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», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Литий-ионные аккумуляторы являются основными источниками питания современной портативной электронной аппаратуры. Хотя они уже достигли высокой степени совершенства, проблема дальнейшего улучшения их характеристик становится всё более актуальной. В последнее время общепризнано, что одним из наиболее важных путей улучшения характеристик литий-ионных аккумуляторов является разработка новых, в частности, «высоковольтных» материалов положительного электрода. Исследованиям именно таких материалов посвящена диссертационная работа Е.В. Ланиной. Эти исследования проведены под углом зрения применения литий-ионных аккумуляторов в космической технике. Как правило, потребности разработчиков космической техники заметно опережают возможности исполнителей, так что **актуальность** диссертационной работы Е.В. Ланиной не вызывает никаких сомнений, хотя ясно, что проблемы, поставленные в диссертации, необычайно сложны.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии Кубанского государственного университета, где Е.В. Ланина проходила подготовку в аспирантуре, и на предприятии ПАО «Сатурн», где она работает инженером-технологом. Такое сочетание дало явный синергетический эффект, обеспечивший **высокий экспериментальный уровень** работы, **достоверность и надёжность** полученных результатов. Кроме сочетания возможностей экспериментальной базы университета и ПАО «Сатурн», Е.В. Ланина организовала также плодотворную научную кооперацию с Институтом химии твёрдого тела УрО РАН, Центром коллективного пользования г. Краснодара. Основные экспериментальные результаты получены с использованием разнообразных современных методов физико-химического и электрохимического исследования (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, метод БЭТ, лазерный седиментационный анализ, циклические гальваностатические измерения и электрохимическая импедансная спектроскопия). Корректное применение указанных методов обеспечивает высокую **надёжность** полученных экспериментальных результатов. **Достоверность** полученных результатов подтверждается также их согласием с сопоставимыми литературными данными.

Наиболее интересные и важные результаты работы Е.В. Ланиной, по мнению оппонента, сводятся к следующему.

1. Для одного конкретного материала – $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$ – получена чёткая линейная зависимость между характеристикой катионного смещения $I_{(003)}/I_{(104)}$ и сопротивлением переноса заряда на границе активного материала и пассивной плёнки.

2. Обнаружен перенос 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 и предложен электрофоретический механизм такого переноса. Именно это явление представляет собой одну из причин деградации положительных электродов литий-ионных аккумуляторов.

3. На основании обнаруженных корреляций между поляризационным сопротивлением литий-ионных аккумуляторов и их циклическим ресурсом предложен подход к диагностике и прогнозированию ресурса аккумуляторов до начала их эксплуатации.

4. В ряду слоистых оксидов со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$) обнаружена нетривиальная корреляция между соотношением кобальта и лития в оксиде и сопротивлением переноса заряда на границе материала с электролитом в процессах литирования и делитирования.

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

Большим достоинством диссертации является также и то обстоятельство, что, хотя диссертация представляет собой вполне законченное научное исследование, автор в каждой главе определяет наиболее интересные направления дальнейших исследований.

Научная значимость диссертационной работы Е.В. Ланиной определяется именно этими основными результатами. Все эти результаты отличаются **новизной**.

Диссертационная работа Е.В. Ланиной 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, используются на практике. В частности, на предприятии ПАО «Сатурн» используется методика неразрушающего контроля состояния литий-ионных аккумуляторов. Вызывает сожаление, что в диссертации не приводятся сведения о том, получили ли какие-нибудь практические результаты патентную защиту.

Структура диссертации Е.В. Ланиной традиционна. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка из 214 использованных литературных источников, а также двух приложений. Материал работы изложен на 171 странице и содержит 74 рисунка и 31 таблицу.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, отмечены научная новизна и теоретическая и практическая значимость исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, в котором приведены общие сведения о функциональных материалах положительных электродов литий-ионных аккумуляторов; описаны особенности высокоэффективных материалов, в том числе, тройных литированных оксидов марганца-никеля-кобальта, замещённых литий-марганцевых шпинелей и высоковольтных слоистых материалов общих формул $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$; специальный параграф посвящён особенностям материалов положительных электродов для аккумуляторов космического применения; подробно рассмотрены электрохимические методы исследования функциональных материалов литий-ионных аккумуляторов. Содержание литературного обзора 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. Последний параграф главы 1 представляет собой выводы из литературного обзора, которые позволили Е.В. Ланиной обосновать задачи экспериментального исследования.

Глава 2 посвящена описанию объектов и методов эксперимента. Здесь подробно описаны методики приготовления материалов, специально синтезированных для настоящей работы, а также подробно охарактеризованы приобретённые коммерческие материалы. Подробно описаны применяемые методики физико-химического исследования синтезированных материалов. Особое внимание уделено изготовлению электродов и методикам электрохимических исследований отдельных электродов и макетов литий-ионных аккумуляторов. Специально следует отметить, что в рассматриваемой диссертационной работе использованы электроды, изготовленные по оригинальной технологии прессования, принятой в ПАО «Сатурн», выгодно отличающейся от традиционной технологии, принятой в подавляющем большинстве исследований. Большим достоинством методического подхода Е.В. Ланиной к электрохимическим нестационарным методам исследования (гальваностатическое прерывистое титрование и спектроскопия электрохимического импеданса) является критическое отношение к использованию готовых решений уравнений 2-го закона Фика. В отличие от большинства авторов, Е.В. Ланина совершенно правильно использовала экспериментальные значения производной потенциала по концентрации ионов лития в исследуемом материале, то есть учитывала сильное отклонение исследуемых систем от идеальности. 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 высоковольтных материалов составов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Наиболее впечатляющий результат этой части работы состоит в установлении очень высокой удельной ёмкости $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ при циклировании в мягком режиме (более 250 мАч/г при токах C/20), а также хорошей стабильности при циклировании $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Заметное снижение разрядной ёмкости с ростом тока автор обоснованно связывает с повышенным сопротивлением переноса заряда на границе этих материалов с пассивной плёнкой. В этой же главе приводятся данные о коэффициентах диффузии лития в $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ при разных потенциалах (т.е. при разных степенях литирования), определённых двумя методами – спектроскопией электрохимического импеданса и гальваностатического прерывистого титрования.

Глава 4 посвящена исследованию материалов со структурой $\delta\text{-NaFeO}_2$ (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$). Установлено, что материал $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$ выгодно отличается от остальных исследованных материалов довольно большой ёмкостью при разряде невысокими токами (220 мАч/г при токе C/10), но из-за относительно высокого внутреннего сопротивления теряет свои преимущества при средних нагрузках. Несколько неожиданный результат получен при исследовании материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ с покрытием из Al_2O_3 . Такой модифицированный материал демонстрировал пониженную разрядную ёмкость, что автор объясняет возможным образованием изолирующих плёнок в процессе синтеза материала.

Наконец, в главе 5 приводятся основные результаты исследования деградации опытных аккумуляторов с положительными электродами на основе коммерческого LiCoO_2 и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ полученного в ИХТТ УрО РАН, изготовленных в ПАО «Сатурн». Именно в этой части работы была обнаружена упомянутая выше корреляция между поляризационным сопротивлением литий-ионных аккумуляторов и их циклическим ресурсом. Хотя эта корреляция установлена для конкретных вариантов аккумуляторов, вероятно, такой подход может быть распространён на все типы литий-ионных аккумуляторов.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Замечания по диссертации.

1. В литературном обзоре из 214 ссылок только 12 ссылок относятся к работам 2013 года, 17 ссылок – к работам 2014 года, 4 ссылки – к работам 2015 года и нет ни одной ссылки на работы 2016 года.

2. При описании методики изготовления исследуемых образцов следовало бы более подробно описать как наносилось «покрытие, содержащее фтор», и что оно из себя представляет.

3. При импедансных измерениях с использованием двухэлектродных ячеек, в которые введен литиевый электрод сравнения, получен нетривиальный вывод о том, что в последовательной комбинации гладкого литиевого электрода и пористого положительного электрода вклад литиевого электрода в общее омическое сопротивление и суммарное сопротивление фарадеевских процессов невелик (не превышает 8%). Этот вывод очень важен и требует подробного обсуждения.

4. При анализе результатов импедансных измерений автор приводит вычисленные значения таких элементов эквивалентной схемы, как общее омическое сопротивление ($R_{ом}$), сопротивления и ёмкости поверхностных плёнок (R_{sf1} , R_{sf2} , C_{sf1} и C_{sf2}) и сопротивление переноса заряда через границу раздела материала с плёнкой (R_{ct}), однако не приводит значений ёмкости двойного слоя (C_{dl}), а именно эту последнюю величину следовало бы сравнить с данными литературы. Кроме того, в диссертации не указано, какие две поверхностные плёнки

5. В работе приводятся интересные данные о температурных зависимостях разных компонентов эквивалентной схемы (R_{sf} , R_{ct}), но, к сожалению, не приводятся данных о температурной зависимости общего омического сопротивления. А такие данные позволили бы сделать вывод о вкладе электронных и ионных проводников в $R_{ом}$.

6. Работа не свободна от редакционных, стилистических и иных погрешностей. Так, на рис. 3.11 (в) и (г) не указана размерность величины, отложенной по оси ординат, данные рис. 4.6 не совпадают с данными табл. 4.1, встречаются невыправленные опечатки.

Отмеченные недостатки носят частный характер и не снижают общую высокую оценку диссертации. Работа Е.В. Ланиной вносит существенный вклад в представления о функционировании перспективных положительных электродов литий-ионных аккумуляторов и о возможности диагностики и прогнозирования характеристик аккумуляторов, в частности, предназначенных для космического применения. Результаты этой работы представляют интерес и будут полезны для Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина 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, а также для АК «Ригель», ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», ПАО «Завод автономных источников тока» и др.

Основное содержание диссертационной работы Е.В. Ланиной 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 «Теоретическая электрохимия» и «Технология производства химических источников тока». Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

В целом, диссертация Е.В. Ланиной «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» отвечает критериям, установленным в пп. 9-14 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013; она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная фундаментальная задача исследования функционирования положительных электродов литий-ионных аккумуляторов, разработки методов диагностики и прогнозирования литий-ионных аккумуляторов космического назначения. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа вполне соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору, Елене Владимировне Ланиной ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

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. Фрумкина 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:
Учёный секретарь Института
кандидат химических наук

05.04.2017



Ираида Германовна Варшавская