

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации ЛАНИНОЙ ЕЛЕНЫ ВЛАДИМИРОВНЫ на тему
**«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 учёной степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.05 – электрохимия

Представленная работа посвящена актуальной теме – изучению влияния структурных параметров материалов положительного электрода 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 $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ на их деградацию при циклировании литий-ионного аккумулятора.

Цель работы - заключалась в Установление закономерностей транспортных процессов в перспективных высоковольтных материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Определение взаимосвязи структурных параметров и электрохимических характеристик материалов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ положительного электрода. Диагностика ресурсных характеристик материалов LiCoO_2 и $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ с целью улучшения энергоемкостных и ресурсных характеристик аккумуляторов

Работе присуща научная новизна, выраженная в том, что 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.

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. Установлена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Доказана количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.

Обнаружено, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.

Работе присуща теоретическая и практическая значимость - установлены изменения 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 $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, с помощью зависимости сопротивления переноса заряда от количества циклов. Подтверждена перспективность применения в качестве материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, имеющих высокую удельную емкость. Показана количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смещения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление. Анализ составляющих сопротивления материалов позволяет оптимизировать требования по структурным параметрам материалов положительного электрода и значительно продвинуться в части создания литий-ионных аккумуляторов с удельной энергией ~ 250 Вт·ч/кг. Использование зависимости циклического ресурса аккумулятора от исходного поляризационного сопротивления позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора. Разработана методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов и проведена ее апробация на аккумуляторах ПАО «Сатурн».

Содержание работы достаточно полно отражено в публикациях и докладах на конференциях.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Автор использует термин «высоковольтные материалы» применительно к катодным материалам литий-ионных аккумуляторов, поскольку производство ХИТ в нашей стране традиционно относилось к электротехнической промышленности, где высоковольтное напряжение начинается с 1 кВ, а низковольтные сети работают в пределах 12В – 380В, применяемый автором термин выглядит странно в общетехническом контексте.

2. На стр. 9 автор пишет «Материал $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ имеет высокие начальные значения

удельной емкости, довольно хорошую емкость на всех циклах при заряде до напряжений 4,4 В, 4,6 В, 4,8 В». Эти значения находятся за пределами окна термодинамической устойчивости использованного электролита и, возможно, именно этим объясняются многочисленные экстремумы в области указанных потенциалов, наблюдаемые на многих представленных зависимостях.

Приведённые замечания не являются существенными и носят дискуссионный характер, работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия, а её автор Ланина Елена Владимировна заслуживает присуждения искомой степени.

Заведующий кафедрой Технологии
электрохимических производств
СПбГТИ(ТУ), к.т.н., доцент,
специальность по диплому
технология электрохимических
производств

Агафонов Дмитрий
Валентинович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

Телефон: (812) 710-13-56

E-mail: office@technolog.edu.ru

Подпись *Агафонов Дмитрий Валентинович*
Начальник отдела *А.В. Миресов*