

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Литиевые источники тока, в связи с уникальными энергетическими возможностями лития, в настоящее время занимают всё большее место на рынке химических источников тока как для применения в специальной технике, так и в товарах широкого потребления. Литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы получили широкое развитие и вышли на промышленный уровень. Однако, их практически достигнутые удельные электрические характеристики не в полной мере удовлетворяют запросы потребителей.

Повышение удельных характеристик химических источников тока может достигаться путём модернизации основных составных частей: положительного или отрицательного электрода, электролита, а также снижением доли неактивных веществ в составе источника тока. Тема диссертационной работы соискателя посвящена выявлению закономерностей, влияющих на удельные характеристики новых, перспективных материалов положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и разработке методики неразрушающего контроля ЛИА позволяющего прогнозировать циклируемость. Исходя из этого, цель диссертационной работы Ланиной Е.В. весьма актуальна.

Поставленные в диссертационной работе задачи для достижения цели решены на высоком уровне с научной точки зрения.

Полученный экспериментальный материал однозначно имеет как научную новизну, так и практическую значимость. С научной точки зрения представляет интерес обнаруженный автором перенос марганца из материала положительного электрода к поверхности отрицательного электрода, а также доказанная автором количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением. Практический интерес представляет разработанная и апробированная методика неразрушающего контроля для оценки циклируемости ЛИА, построенная на выявленной закономерности – «...чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.»

Автореферат диссертации описывает результаты исследований автора в такой последовательности, что позволяет проследить все этапы решения задач диссертации, что подтверждает системность и чёткую планомерность проведённых исследований.

Несмотря на вышеупомянутые достоинства исследований проведённых Еленой Владимировной имеется ряд рекомендаций и замечаний к работе:

1. На рисунке 1 представлена схема ячейки для электрохимических испытаний ламинатного типа с электродом сравнения. Исходя из представленных далее рисунков, на которых значения потенциалов приведены относительно потенциала лития, следует предположить, что электродом сравнения является литиевый электрод. Как известно, к электроду сравнения предъявляются следующие основные требования:

- во-первых, потенциал электрода должен быть стабильным во времени и возвращаться к исходному значению после поляризации;
- во-вторых, величина потенциала должна определяться уравнением Нернста;
- в третьих, основное требование, чтобы величина потенциала была постоянной в процессе проведения электрохимических исследований, а также если в качестве электрода сравнения используется электрод второго рода, то твёрдая фаза должна обладать минимальной растворимостью и не образовывать растворимые комплексные соединения.

Учитывая конструкцию ячейки для исследований следует предположить, что литиевый электрод сравнения находился в достаточной близости от исследуемого электрода и в электролите, в котором проходили основные токообразующие реакции с участием ионов лития. Таким образом, приведённые потенциалы на рисунках могут не совсем достоверно отражать истинные потенциалы происходящих процессов.

2. В главе третьей автор диссертации определяет величину удельной ёмкости исследуемых материалов положительного электрода и приходит к заключению, что «увеличение ёмкости материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ во время циклирования может быть связано с изменениями в фазовом составе материала». Действительно, данное предположение может быть справедливо при нахождении зависимостей между фазовым составом материала, определённым физическими методами исследований и кулоновской ёмкостью материала, определённой электрохимическими методами исследований. Однако, автором далее по тексту пишется, что предположение о данной зависимости ёмкости от фазового состава «...согласуется с сопротивлением, рассчитанным с использованием эквивалентной схемы электрохимического импеданса, измеренного во время циклирования». При этом, к сожалению не приводится в тексте автореферата обоснование результатами каких исследований подтверждена зависимость между фазовым составом материала и сопротивлением ЛИА, измеренным в процессе циклирования.

3. В таблице 5 автореферата приведены данные рентгенофазового анализа образцов «кобальта лития». Наверняка, допущена опечатка и имеется ввиду кобальтат лития. Однако, в данной таблице также не понятна приведённая последовательность числовых обозначений столбцов, отсутствует ссылка о том, что обозначается в столбцах, что затрудняет понимание представленных данных. Вместе с тем, в таблице приводится сравнение ресурсных образцов на разных

количествах циклов (940 и 910 сравнивается с 214 циклами исследуемых материалов), что не совсем корректно при формулировании выводов.

4. В выводе 2 автором приводится утверждение, что «высокие значения сопротивления приводят к ухудшению удельных характеристики при высоких плотностях тока.» Данное утверждение естественно не оспаривается, так как это закономерность справедливая для всех химических источников тока. Однако, хотелось бы отметить, что по тексту автореферата не приводятся автором сравнительные испытания электрохимических ячеек (аккумуляторов) при различных плотностях тока, измеряемых в единицах СИ (A/m^2), позволяющих сравнивать различные химические источники тока.

Всё больше исследователи при обозначении токов оперируют «эфемерными» обозначениями токов, выражаемых относительно электрической ёмкости источников тока. При этом, ёмкость в соответствии с ГОСТ Р МЭК 60050-482-2011 это «электрический заряд, который аккумулятор может отдать в установленном режиме разряда». Таким образом, «исследователь» искусственно в параметр определения тока разряда вводит параметр (ёмкость), зависящий от тока. То есть получается, что в уравнении два неизвестных. При этом, в соответствии с этим же ГОСТом назначенная ёмкость батареи ХИТ – «значение ёмкости батареи ХИТ, определённое в установленных условиях и заявленное изготовителем». Учитывая наметившуюся тенденцию по определению тока разряда химических источников тока от ёмкости, которую заявляет производитель, потребители в ближайшее время не смогут ориентироваться какой же из источников тока обладает лучшими характеристиками по генерируемой мощности и энергии.

Одним из параметров, позволяющих однозначно сравнивать между собой химические источники тока, является «плотность тока разряда», как отношение тока к площади исследуемого электрода. Данный термин к сожалению не нашёл отражения в новом ГОСТ Р МЭК 60050-482-2011, к которому достаточно много замечаний у разработчиков химических источников тока. В ГОСТ 15596-82, к сожалению на данный момент аннулированном, даётся следующее определение термина «плотность тока химического источника» – величина, равная отношению тока к площади рабочей поверхности электрода химического источника тока.

Таким образом, хотелось бы в работах соискателей, при упоминании сравнительных испытаний для разных плотностей тока, видеть именно отношение тока разряда к площади исследуемых электродов.

В качестве рекомендаций хотелось бы пожелать автору продолжить научные исследования и определить причины наличия фазы марганцевой шпинели на стороне сепаратора, обращённой к литиевому противоэлектроду для одного из исследуемых материалов и отсутствие для другого. Данное обстоятельство выглядит весьма странным, так как количественный состав марганца в исследуемых материалах практически одинаков. Обнаруженное явление может

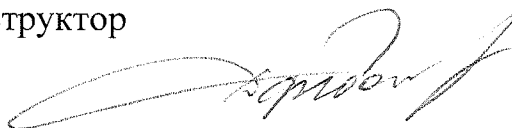
таить в себе множество закономерностей, влияющих на удельные характеристики материалов положительного электрода.

Указанные замечания и рекомендации не носят принципиального характера и не снижают научной и практической ценности диссертации.

Диссертантом получен большой экспериментальный материал, работа характеризуется методичностью и практической важностью полученных результатов.

Считаю, что работа Е.В. Ланиной выполнена на высоком уровне, удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия».

Кандидат технических наук,
директор-главный конструктор
АО ИФ «Орион-ХИТ»,

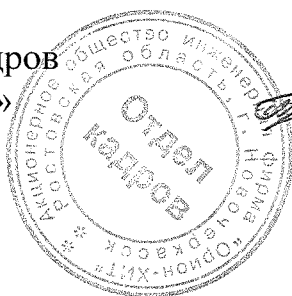


Д.Б. Федотов
10.04.17

346410, г. Новочеркасск,
ул. Комитетская, д. 64Е
тел. (8635) 24-32-70
orion-hit@mail.ru

Подпись Д.Б. Федотова заверяю

Начальник отдела кадров
АО ИФ «Орион-ХИТ»



П.П. Ерошенко