

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора Института проблем
химической физики РАН,
д.х.н. Бадамшина Э.Р.



марта 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН на диссертацию 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

Диссертационная работа Ланиной Е.В. посвящена исследованию электрохимических и транспортных характеристик индивидуальных и композиционных материалов положительного электрода литий-ионных аккумуляторов на основе соединений, принадлежащих к структурным типам α - NaFeO_2 и шпинели, в зависимости от их химического состава и степени совершенства кристаллической структуры, а также поиску способов неразрушающего контроля для диагностики ресурсных характеристик аккумуляторов с такими материалами.

Актуальность темы исследования определяется потребностями развития электрохимической энергетики, а именно, необходимостью повышения ёмкостных и энергетических характеристик литий-ионных аккумуляторов. В рамках этой проблемы особое место занимает разработка новых высоковольтных материалов положительного электрода, одновременно обладающих повышенной удельной ёмкостью. Получение таких материалов и исследование их электроактивных свойств создаёт научные основы для качественного скачка в литий-ионных технологиях.

Научная новизна работы определяется как используемыми автором методами исследования, так и совокупностью полученных результатов. Установлено, что кажущийся коэффициент диффузии лития в перспективных композиционных материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ зависит от содержания лития (т.е. от степени заряда/разряда). Показано, что деградация характеристик электрохимических ячеек с положительными электродами на основе указанных материалов связана с переносом соединений марганца (побочных продуктов химических и электрохимических процессов в катодном полуэлементе) к поверхности отрицательного электрода. Обнаружено закономерное изменение величины сопротивления переноса заряда с ростом доли катионов кобальта в составе слоистых материалов структурного типа α - NaFeO_2 . Установлена количественная взаимосвязь между структурными характеристиками материалов положительного электрода и поляризационным сопротивлением

электрохимической ячейки. Обнаружена корреляция между исходным поляризационным сопротивлением свежесобранного литий-ионного аккумулятора и его циклическим ресурсом, что легло в основу предложенного автором метода диагностики ресурсных характеристик аккумуляторов и определило несомненную *практическую значимость* работы. Результаты диссертационной работы Е.В. Ланиной, позволяющие на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, использованы в технологической инструкции ПАО «Сатурн», что подтверждено актом о внедрении результатов диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы и приложения. Полный объём работы составляет 162 стр. и включает 74 рисунка, 31 таблицу; список литературных источников содержит 215 наименований.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе приведена общая информация о материалах положительного электрода литий-ионного аккумулятора и более детальные литературные сведения о кристаллической структуре слоистых тройных оксидов никеля-кобальта-марганца, замещенных литий-марганцевых шпинелей и высоковольтовых композиционных материалов $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$; рассмотрено строение поверхностного слоя на гранулах электроактивных материалов. Сформулированы требования к материалам положительного электрода для космического применения. Рассмотрены современные электрохимические методы исследования, используемые для оценки транспортных свойств интеркаляционных электроактивных материалов; показана возможность получения с их помощью величин коэффициентов диффузии иона лития как функции его содержания в исследуемом материале.

Во второй главе приведена характеристика исследуемых материалов, синтезированных в ИХТТ УрО РАН или закупленных у фирм-производителей. Приведены конструкции измерительных ячеек и аккумуляторов ПАО «Сатурн», использованных в диссертационной работе. Подробно описаны экспериментальные методики электрохимических измерений. Дана характеристика измерительных приборов.

В третьей главе приводятся результаты исследования перспективных композиционных высоковольтовых материалов типа $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ составов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, соответственно. Описана морфология и установлен точный фазовый состав исследуемых композитов. Гальваностатическое циклирование показало, что при малых скоростях заряда/разряда (0,1С) разрядная ёмкость исследуемых материалов превышает 200 мА·ч/г, однако повышение скорости циклирования приводит к её существенному снижению. Более высокие и стабильные характеристики показал композиционный материал состава $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, состоящий, согласно данным рентгеноструктурного анализа, из шпинели Li_2MnO_3 (71,2 % (масс.)), слоистой фазы структурного типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (20,5 % (масс.)) и шпинели LiMn_2O_4 (8,3 % (масс.)). Повышение и стабилизацию характеристик по мере роста числа циклов автор связывает с изменением фазового состава, что хорошо согласуется с результатами анализа спектров электрохимического импеданса. Особенностью этого материала является неизменность величины сопротивления переноса заряда

после третьего цикла. Изучено влияние потенциала на спектр импеданса исследуемых электродов и его отдельные элементы. На основе данных электрохимического импеданса и гальваностатического прерывистого титрования рассчитаны величины кажущихся коэффициентов диффузии ионов лития как функции потенциала электрода. Разборка ячеек после циклирования и анализ состояния их компонентов позволил обнаружить перенос частиц марганецсодержащих фаз на поверхность противоиэлектрода сквозь поры сепаратора, что автор связывает с протеканием побочных электрохимических процессов.

В четвёртой главе приведены результаты сравнительного исследования электрохимических характеристик ряда материалов структурного типа α - NaFeO_2 на основе тройного оксида никеля-марганца-кобальта (NMC) общей формулы $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, различающихся условиями синтеза в реакциях горения, наличием/отсутствием защитного поверхностного слоя и его природой (Al_2O_3 , LiF), а также изоструктурных им твёрдых растворов $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ с разными условиями синтеза и композиционного материала типа $x\text{LMO}-(1-x)\text{NMC}$ общей формулы $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$. Наилучшим из них и перспективным для практического использования оказался один из образцов NMC, синтезированный в ИХТТ УрО РАН. Высокая удельная разрядная ёмкость композиционного материала $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ резко снижается с повышением нормированного разрядного тока; к тому же этот материал обладает максимальным сопротивлением поверхностного слоя и очень высоким сопротивлением переноса заряда. Анализ данных позволил выявить корреляцию между сопротивлением переноса заряда и соотношением мольных долей лития и кобальта в слоистом электроактивном материале.

В пятой главе приведены результаты изучения зависимости электрохимических характеристик призматических литий-ионных аккумуляторов (свежесобранных и подвергнутых длительному циклированию – более 2500 циклов) и соответствующих модельных ячеек от структурных параметров положительного электрода, изготовленного на основе LiCoO_2 производства различных фирм (Россия, Китай, США) и $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, синтезированного в ИХТТ УрО РАН. В качестве электрохимических методов диагностики ресурсных аккумуляторов использовали методы импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса. Анализ полученных данных позволил обнаружить взаимосвязь между степенью совершенства кристаллической структуры электроактивного материала, с одной стороны, и поляризационным сопротивлением и ресурсоспособностью аккумулятора, с другой. Показано, что внутреннее сопротивление свежесобранного ЛИА может быть использовано для оперативного прогнозирования работоспособности аккумулятора. Разработана методика неразрушающего контроля аккумуляторов, успешно апробированная в ПАО «Сатурн». Предложены дополнительные критерии входного контроля качества приобретаемых у поставщиков материалов положительного электрода.

В заключении приведены основные выводы.

Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы, опубликованы в открытой печати в журналах, рекомендованных ВАК для представления результатов диссертационных работ, и прошли апробацию на значительном числе конференций. Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик и

подтверждается хорошим согласием с данными независимых источников. Диссертация представляет собой завершённое научное исследование.

Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям работы.

По диссертации сделаны следующие замечания:

1. В тексте работы и автореферата встречаются неудачные выражения и неточные термины. Например, применительно к кристаллической структуре использован термин «микроструктура», тогда как обычно его используют как синоним термина «морфология»; вместо общепринятого термина «модельная ячейка» использован узкоспециальный технический термин «электрохимическая группа» и т.д. Вряд ли можно говорить об «изменении фазовых равновесий» применительно к состоянию материала электрода после циклирования, т.к. электрохимические процессы протекали в сильно неравновесных условиях. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии лития правильнее называть кажущимися или эффективными, т.к. они получены для неоднородных материалов со сложной морфологией. Системы типа $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ и $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiM}_2\text{O}_4$ правильнее называть «квазибинарными», а не бинарными.
2. Следовало бы привести более детальные характеристики слоистых материалов, исследования которых представлены в главе 4. Сведения в таблицах 2.3 и 4.2 явно недостаточны и не дают информации об условиях синтеза и наличии/отсутствии примесных фаз, что существенно для понимания особенностей их электрохимического поведения.
3. В качестве материала отрицательного электрода использованы металлический литий и чешуйчатый графит, однако их происхождение и характеристика не приводятся.
4. Непонятно, что автор имеет в виду под катионным смещением применительно к кобальтату лития.
5. В подписях к рисункам не всегда указан исследуемый материал.
6. Трактровка спектров импеданса выполнена с использованием эквивалентных схем, выбор которых не всегда достаточно обоснован; отнесение процессов к тому или иному элементу сделано без экспериментального подтверждения его правильности.

Высказанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Результаты работы Е.В. Ланиной представляют существенную научную значимость и могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций, занимающихся синтезом и исследованием электроактивных свойств материалов положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов, а также в практической работе промышленных предприятий, занимающихся производством литий-ионных аккумуляторов: ПАО «Сатурн» (г. Краснодар), АО «Энергия» (г. Елец), ООО «Лиотех» (г. Новосибирск), ОАО «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей), Институт химии твёрдого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва) и др.

Работа полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №

842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук и соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия (в п.п. 1, 2, 7, 8), а её автор Ланина Елена Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Диссертационная работа обсуждена на заседании секции № 6 Учёного совета ИПХФ РАН 20 марта 2017 г., протокол № 3.

Отзыв на диссертацию составили:

Ведущий научный сотрудник
лаборатории ионики твёрдого тела
ИПХФ РАН, д.х.н.

Бушкова Ольга Викторовна

Заведующий лабораторией
ионики твёрдого тела ИПХФ РАН,
доктор химических наук, профессор

Добровольский Юрий Анатольевич

Официальное наименование (сокращённое): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), подведомственное ФАНО

Юридический и почтовый адрес: 142432, Московская обл., Черноголовка, просп. академика Семенова, 1
www.icp.ac.ru

Тел.: +7(496) 522-16-57

E-mail: doibr@icp.ac.ru

Личные подписи заверяю.
Учёный секретарь ИПХФ РАН
д.х.н. Психа Б.Л.

23.03.2017 г.

