

## Отзыв

на автореферат диссертации Печень Лидии Сергеевны «**Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Лидии Сергеевны находится в русле исследований оксидных катодных материалов с варьируемым в ходе разряд-зарядных реакций содержанием лития. Она посвящена выявлению возможных механизмов деградации обогащенных литием смешанных оксидов Mn/Co/Ni при использовании последних в качестве катодных материалов ЛИА, а также поиску путей улучшения электрохимических характеристик этих материалов.

**Актуальность работы** представляется хорошо аргументированной и вытекает из потребностей экономики в создании энергоемких катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), а также из большого количества нерешенных физико-химических и структурных вопросов для интеркалированных литием оксидов переходных металлов, которые составляют основу большинства катодных материалов. В частности, отсутствует понимание взаимосвязи между структурами или микроструктурами оксидов и их электрохимическими свойствами.

Наиболее важные аспекты **научной новизны работы** состоят в том, что впервые показано влияние фазового состава оксида на его микроструктуру, и обнаружена связь микроструктуры оксида с мобильностью ионов лития. При этом тригональная  $\text{LiMO}_2$  и моноклинная  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  фазы в структуре обогащенных литием оксидов формируют нанодоменную структуру, а также наноструктуры срастания. Так, состав  $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  соответствует структурам с наибольшим количеством структур срастания с ультратонкими слоями фаз при высокой плотности границ раздела нанодоменов. Последнее способствует быстрой диффузии ионов лития.

**Достоверность исследований** подтверждается комплексом самых современных методов исследования. В частности, структуру соединений определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Для выявления химического состава соединений использовали масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Химическое состояние металлов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии



(РФЭС). Удельная поверхность образцов ( $S_{уд}$ ) измерена методом БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота. Морфологию, микроструктуру и равномерность распределения элементов по составу оксидов изучали с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии в комплексе с локальной электронной дифракцией (ЭД) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС/EDX).

Несмотря на краткость изложения (26 стр.), автореферат содержит огромное количество хорошо оформленного иллюстративного материала (более 60 рисунков и 3 таблицы). Это позволяет получить достаточно полное впечатление о гораздо более обширной диссертационной работе (165 стр., 76 рис., 15 табл. в основном тексте + Приложение).

**Диссертационный материал прошел всестороннюю апробацию** (в том числе – 13 докладов на конференциях Всероссийского и Международного уровня). **Наиболее важные результаты изложены в 5 журналах** списка ВАК, в том числе, в высокорейтинговом Applied Surface Science (2019 г).

**Таким образом, работа Печень Л.С. является законченным цельным исследованием.** Однако в таком объемном труде неизбежны **мелкие недочеты, спорные моменты и сложные для понимания разделы.** К таким можно отнести следующие.

1. Стр 10, 1 абзац. Цитата: «Таким образом, обе фазы < речь о материале  $Li_2MO_3$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ) +  $LiMnO_2$  > представляют собой **ограниченные твердые растворы**». Нет ясности, о какой компонентности и какой системе здесь идет речь. Какие компоненты выбираются в качестве независимых при рассмотрении этих «ограниченных твердых растворов»? Может быть, в данном контексте лучше говорить и писать о **заметных областях гомогенности** данных фаз – и анализировать протяженность этих областей по каждому компоненту? По мнению составителя отзыва, термин «ограниченный твердый раствор» лучше не использовать для промежуточных фаз, области гомогенности которых «оторвались» от областей гомогенности фаз на основе чистых компонентов. Этот же вопрос относится и к п.2 раздела «Научная новизна работы» (стр. 4, последний абзац), где, возможно, лучше говорить о «переменном составе» или «переменном содержании металла М» в фазах катодного материала.

2. В тексте автореферата моноклинная фаза отражается химической формулой  $Li_2MnO_3$ , хотя для исследованных образцов доказывалось значительное замещение атомов марганца атомами кобальта и никеля. Говорит ли это о



вхождении примесей Co и Ni в эту фазе лишь в следовых количествах – в противоположность с соотношением элементов в тригональной фазе  $\text{LiMO}_2$ ? Исследовалось ли содержание Co и Ni в моноклинной фазе « $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ »?

При подведении общего итога, следует отметить, что изложенные выше вопросы и замечания не затрагивают основных выводов, а проведенное исследование выполнено на высоком профессиональном уровне и производит очень хорошее впечатление.

Диссертационная работа Печень Лидии Сергеевны «**Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием**» соответствует требованиям, изложенным в п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013г. № 842) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном бюджетном учреждении науки Института Общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Согласен на обработку моих персональных данных

**Завражнов Александр Юрьевич**

профессор, д.х.н., 02.00.01 – неорганическая химия

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Воронежский государственный университет. Химический факультет, Кафедра общей и неорганической химии.

Почтовый адрес: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Телефон: +7 -915-543-11-26

Эл. адрес: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru)

Дата: 04.06.2021



