

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Печень Лидии Сергеевны** на тему «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»

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в качестве источника энергии портативных устройств (мобильные телефоны, ноутбуки, компьютеры) и в электромобилях. Очевидно, что разработка новых и усовершенствование имеющихся материалов для ЛИА, в частности, увеличение их удельной энергоемкости и уменьшение стоимости позволит расширить области их применения. Одним из вариантов является использование новых катодных материалов ЛИА, содержащих избыток стехиометрически необходимого лития ( $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}'_{(1-y)}]\text{O}_2$ , где  $\text{M}' = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ ,  $a+b+c=1$ ), разрядная емкость которых может превышать 250 мАч/г при среднем разрядном напряжении 3.5-3.6 В. К достоинствам этих материалов относится также более низкая стоимость (за счет высокого содержания Mn) и меньшая токсичность (за счет снижения содержания Co). К сожалению, данный тип катодных материалов пока не производится в промышленном масштабе вследствие ряда нерешенных проблем, и, прежде всего, падения напряжения и разрядной емкости в процессе работы ЛИА вследствие перестройки структуры при заряде до высокого напряжения. Кроме того, достоверно не установлено, является ли такой материал твердым раствором или композитом на уровне нанодоменов, как связана микроструктура с электрохимическими свойствами?

В связи с вышесказанным диссертационная работа Печень Л.С., посвященная установлению механизма деградации обогащенных литием соединений состава  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$ ,  $a+b+c=1$ ) при использовании их в качестве катодного материала ЛИА, а также поиску путей улучшения их электрохимических характеристик, является **несомненно актуальной** (исследования проводили в рамках проектов РНФ 17-13-01424 и РНФ 20-13-00423, а также в рамках Государственного задания № 44.1).

**Новизна работы** заключается в следующем. На основании комплексного исследования установлено влияние метода и условий синтеза на микроструктуру, морфологию и функциональные свойства обогащенных литием соединений вышеуказанного состава ( $x=0.2-0.5$ ), допированных различными элементами. Показано, что тригональная  $\text{LiMO}_2$  и моноклинная  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  фазы в структуре формируют нанодоменную структуру и наноструктуры срастания. Установлено, что в обеих фазах присутствуют все три переходных металла, т.е. впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза формируется в виде ограниченного твердого раствора  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ).

Установлена зависимость деградации обогащенного литием катодного материала в процессе циклирования с формированием шпинелеподобной фазы. Впервые показано, что процесс электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе лимитирует кинетику процесса в целом. Основным механизмом, способствующем формированию шпинелеподобной структуры при циклировании является процесс миграции ионов переходных металлов. Основным фактором улучшения стабильности материалов является энергия связи допанта с кислородом. Впервые показано, что электрохимические характеристики материала при введении в него магния определяются позицией, занимаемой  $\text{Mg}^{2+}$ . Установлено влияние фазового состава на микроструктуру материала, связь микроструктуры оксида с мобильностью ионов лития.

