

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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 Печень Л.С. посвящена решению актуальной задачи – исследованию путей и возможностей повышения удельных энергетических характеристик катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

В настоящее время для производства энергоёмких литий-ионных аккумуляторов преимущественно используют катодные материалы, со слоистой структурой, обогащенные никелем ( $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_d\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ , где  $a > 0,8$  и  $a+b+c=1$ ,  $a+b+d=1$ ,  $a+b+c+d=1$ , соответственно). Удельная ёмкость указанного типа обогащенных никелем катодных материалов составляет  $185 \div 210$  мАч/г.

В диссертационной работе Печень Л. С. исследуются возможности применения для изготовления энергоёмких литий-ионных аккумуляторов катодных материалов со слоистой структурой, обогащенных литием и марганцем. Материалы из данного класса имеют показатель удельной ёмкости  $200 \div 250$  мАч/г и более, однако обычно показывают пониженные ресурсные характеристики при циклировании.

Благодаря использованию комплекса аналитических, физико-химических и электрохимических методов автору удалось провести систематическое исследование и установить ряд важных закономерностей, связывающих «состав-структуру-свойство» синтезированных катодных материалов. Определено влияние способа синтеза материала (осаждение прекурсора и последующая твердофазная химическая реакция с литий-содержащим веществом, модифицированный метод Печини) на разрядную емкость и показатель циклируемости обогащенных литием катодных материалов. Исследовано влияние фазового состава (доли моноклинной фазы), допирующих примесей (Na, K, Mg, Sr, Zr) на строение и функциональные характеристики катодных материалов. В частности, впервые показано, что моноклинная фаза ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) помимо марганца может включать и другие переходные металлы (Ni и Co). В этой связи предложена более корректная форма записи –  $\text{Li}_2\text{MO}_3$ . Наилучшие результаты электрохимических измерений получены на образцах катодных материалов допированных калием на позиции иона лития и магнием на позиции ионов переходных металлов. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что ключевым фактором улучшения показателей циклирования является энергия связи допанта с кислородом. Сделан вывод, что деградация обогащенных литием катодных материалов при циклировании обусловлена миграцией переходного металла на свободные литиевые позиции, что ведет к формированию шпинельной фазы, лимитирующей скорость разряда при деинтеркаляции лития.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований.

По тексту автореферата имеются следующие замечания;

1. В автореферате употребляется термин «скоростные свойства». Подразумевается скорость разряда материала или электрода. В связи с тем, что с увеличением тока разряда, также снижается и напряжение, то для сравнения и анализа

электрохимических свойств образцов между собой более корректно использовать такие параметры как удельная энергия и удельная мощность (например, при среднем разрядном напряжении).

2. Согласно тексту автореферата следствием деградации обогащенных литием и марганцем катодных материалов является образование шпинельной фазы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . В составе фазы  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  были обнаружены элементы Ni, Co и Mn. Вызывает интерес, где в частице катодного материала образуется шпинельная фаза (на внешней поверхности частицы или в её объёме) и происходит ли миграция ионов Ni, Co в другие обнаруженные кристаллические фазы?

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от выполненной работы. Считаю, что диссертационная работа Печень Лидии Сергеевны «Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 26 октября 2018 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и ее автор заслуживает присуждения научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Жданов Василий Валериевич  
канд. хим. наук.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
Должность: заведующий лабораторией литий-ионных технологий  
Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
Телефон: +7(812)297-97-87  
Адрес электронной почты: v\_zhdanov@list.ru  
Дата написания отзыва: 08.06.2021



Подпись Жданова В.В. удостоверяю  
зав. отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

В.В. Жданов, Н.С. Буценко