

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Подгорновой Ольги Андреевны

### «СИНТЕЗ, СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{LiCoPO}_4$ »,

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

#### **Актуальность избранной темы**

Представленная диссертация посвящена синтезу и исследованию структуры и электрохимических свойств материалов для катодов литий-ионных аккумуляторов на основе литий кобальт фосфата. Литий-ионные аккумуляторы – это одна из передовых и очень быстро развивающихся технологий в настоящее время. Сейчас это основной источник энергии для множества автономных электронных устройств, применяемых как в высокотехнологичных областях промышленности, военной технике, так и в нашей повседневной жизни. Прогресс в этой области во многом связан с разработкой новых материалов для катодов и анодов, и исследования в этой области ведутся чрезвычайно активно. Поиск литературы по ключевым словам «cathodes AND lithium-ion batteries» в базе данных «web of science» дает около 11000 публикаций, начиная с 2011 года. Так, относительно недавно (1996 год) предложенные системы на основе литий железо фосфата уже нашли очень широкое применение в аккумуляторах для электротранспорта и электроинструментов.

Литий кобальт фосфат, который является центральным объектом исследования диссертации Подгорновой О.А., является структурным аналогом литий железо фосфата. На основании теоретических оценок он характеризуется большим значением удельной энергии и меньшей стоимостью производимой энергии. Однако практическое применение этого материала ограничивается его низкой ионной и электронной проводимостью, а также высоким значением рабочего напряжения 4.8В, при котором неустойчивы применяемые в настоящее время твёрдые электролиты. Известно несколько приёмов модифицирования  $\text{LiCoPO}_4$  для улучшения характеристик: создание нанокompозитов, изовалентное и гетеровалентное допирование. В рамках диссертационной работы Подгорновой О.А. исследуются условия синтеза композитных материалов с углеродом с применением механохимической активации. Применение механохимической активации реагентов для синтеза является новаторским и, безусловно, задаёт актуальность работы.

Помимо композитов с непромотированным  $\text{LiCoPO}_4$ , исследуется материал допированный железом и ванадием, что сразу определяет очень большой объём проведённых исследований.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация изложена на 120 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 136 источников.

**Во введении** обосновывается актуальность исследований, сформулирована цель и решаемые в ходе работы задачи, необходимые для её достижения, отмечены научная новизна работы, выделены положения, выносимые на защиту, а также представлена апробация диссертационной работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор. В этой главе кратко описаны принципы работы литий-ионных аккумуляторов и их важнейшие характеристики, которые во многом определяются материалом катода. В качестве наиболее перспективных с практической точки зрения материалов автор рассматривает ортофосфаты лития d-металлов со структурой оливина. На основании приведённых данных обосновывается выбор  $\text{LiCoPO}_4$  в качестве перспективного материала из-за большой удельной энергии. В дальнейшем автор подробно анализирует имеющиеся в литературе данные о синтезе, кристаллической структуре, дефектной структуре  $\text{LiCoPO}_4$ , его электрохимические свойства. Анализируются имеющиеся данные об изовалентном и гетеровалентном допировании. В качестве альтернативы известным методам синтеза и последующего нанесения проводящего углеродного покрытия предложено получение композитов одновременно с углеродным покрытием при помощи механохимически активированного твердофазного синтеза.

**Во второй главе** подробно описана методика синтеза материалов, и методы структурного и электрохимического исследования. Сложность исследования подобных материалов связана с тем, что в результате мехактивации реагентов получают дефектные структуры в составе композитного материала. В случае допированных систем входящие с состав компоненты могут менять степень окисления, а при гетеровалентном допировании получают многофазные системы. Основным методом структурного исследования в данной работе являлся метод порошковой дифракции, который использовался как для решения задач определения фазового состава, так и для уточнения структурных характеристик кристаллических материалов. Для проведения измерений использовалось как стандартное лабораторное оборудование, так и синхротронное и нейтронное излучения. Кроме того, были проведены уникальные *in situ* исследование в электрохимической ячейке с использованием дифракции СИ. Достоверность полученных результатов связана с тщательной числовой обработкой полученных данных (метод Ритвельда), а также применение и согласованность результатов набора спектральных



методов (ЯМР-, ИК-, NEXAFS, Мессбаурэсовская спектроскопия, а также электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии). Необходимо отметить тщательность и комплексность электрохимических исследований.

**В третье главе** приведены результаты исследования влияния параметров твердофазного синтеза (прекурсор, температура отжига) на фазовый состав, структуру и электрохимические свойства композитного материала  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$ . Установлено, что механически стимулированное селективное карботермическое восстановление  $\text{Co}_3\text{O}_4$  способствует получению хорошо окристаллизованного продукта с отсутствием нежелательных примесей и наличием электрон-проводящего углеродного покрытия. Однако при циклических испытаниях полученного материала в электрохимической ячейки происходит падение ёмкости.

Разработанный автором метод синтеза используется для получения композитов с изовалентным замещением кобальта на железо (твёрдых растворов  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ) в широком интервале концентраций. **В четвёртой главе** приведены результаты синтеза, структурных и электрохимических испытаний этих материалов. Показано, что введение железа в структуру позволяет смещать рабочий потенциал в сторону меньших напряжений, что способствует повышению стабильности катода, а также увеличению коэффициента диффузии лития. Для твёрдого раствора состава  $\text{LiCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  впервые установлен переход от двухфазного механизма (де)интеркаляции лития, характерного для недопированного  $\text{LiCoPO}_4$ , к более предпочтительному однофазному механизму. Это, несомненно, является важнейшим результатом, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

**В пятой главе** приведены результаты синтеза с применением мехактивации и исследования  $\text{LiCoPO}_4$ , допированного ванадием. Показано, формирование во всем диапазоне исследованных составов двухфазных систем. Однако катионы ванадия встраиваются в структуру оливина, замещая ионы кобальта в их позициях и формируя вакансии в позициях лития. Несмотря на то, что подобное замещение не позволяет сдвигать потенциал пары  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  к более низким напряжениям, происходит увеличение стабильности материала при циклировании в диапазоне напряжений от 4 до 5 В.

#### **Оценка научно новизны и ценности представленных результатов для науки и практики**

Автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

1) Методом твердофазного синтеза с предварительной механохимической активацией в планетарной мельнице был получен ряд катодных материалов на основе  $\text{LiCoPO}_4$ . Отработана методика синтеза и определены оптимальные параметры для получения хорошо окристаллизованного продукта, не содержащего примесей, а также имеющего электрон-проводящее углеродное покрытие.

2) Проведено исследование влияния изовалентного допирования ионами  $\text{Fe}^{2+}$  на структуру, морфологию и электрохимические свойства  $\text{LiCoPO}_4$ . С применением комплекса структурных и спектроскопических методов показано образование непрерывного ряда твердых растворов во всем



диапазоне концентраций  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ), где ионы железа находятся в октаэдрическом окружении.

3) Впервые с помощью *in situ* дифракции синхротронного излучения установлено изменение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  от двухфазного, характерного для чистых  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$ , на однофазный механизм.

4) Проведено исследование влияния модифицирования  $\text{LiCoPO}_4$  ванадием на его структуру, морфологию и электрохимические свойства. Показано образование двухфазных композитов состава во всем диапазоне концентраций. Установлено, что ванадий в смешанной степени окисления 3+/4+ частично замещает ионы кобальта с и образованием вакансий в позициях лития.

#### **Степень обоснованности научных положений и достоверности выводов**

Представленная работа представляется завершённым исследованием, выполненном на современном экспериментальном и теоретическом уровне, с тщательно продуманной постановкой эксперимента и высококвалифицированной трактовкой полученных экспериментальных данных. Хотелось бы отметить большой объём работы и широту проведённых исследований. Полученные результаты являются новыми, достоверными, а выводы – тщательно обоснованными.

Автореферат и опубликованные работы (4 статьи, 7 тезисов докладов на конференциях и симпозиумах) полно отражают содержание диссертации.

#### **Замечания по диссертационной работе**

В качестве критических замечаний и вопросов к представленной работе можно отметить следующее:

1) Приведённые результаты *in situ* исследования механизма деинтеркаляции лития действительно наглядно демонстрируют постепенный сдвиг рефлексов, характеризующий однофазный механизм для твёрдого раствора  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Эта картина качественным образом отличается от данных, имеющих в литературе для недопированных фосфатов железа и кобальта, для которых характерно образование промежуточных фаз. Однако исследование механизма является незавершённым и не позволяет ответить на множество сопутствующих вопросов, и прежде всего, с чем связана смена механизма. Поскольку проведено исследование только для одного состава, непонятно, при какой концентрации допирующего катиона меняется механизм. Будет ли наблюдаться однофазный переход при обратном процессе – встраивании лития в структуру?

2) Важной частью работы, обуславливающей её новизну и оригинальность, является ввод сажи в смесь исходных реагентов для мехактивации при синтезе композитов. В результате получают хорошо окристаллизованные фазы, равномерно покрытые тонкой углеродной оболочкой. Роль этого покрытия существенна, поскольку позволяет увеличить электронную проводимость материалов, что крайне важно для их

использования. Однако подробное обсуждение формы, толщины и трансформаций углеродной оболочки в тексте отсутствует. Единственная микрофотография, характеризующая толщину углеродной оболочки, приведена на стр. 102 для композита  $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### Заключение

Высказанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных О.А. Подгорновой результатов и обоснованность сделанных в работе выводов. Результаты диссертации изложены ясно, последовательно и хорошим языком почти без использования узкоспециального жаргона и неточных терминов.

Представленная к защите работа О.А. Подгорновой полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и свидетельствует о высоком профессиональном уровне диссертанта.

Ольга Андреевна Подгорнова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Кандидат химических наук,  
Старший научный сотрудник  
лаборатории структурных методов исследования  
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5  
Тел. +7 (383) 326-97-23  
[kardash@catalysis.ru](mailto:kardash@catalysis.ru)

 Т.Ю. Кардаш

Подпись Т.Ю. Кардаш заверяю  
Ученый секретарь  
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
доктор химических наук

 Д.В. Козлов



29.09.2016