

## ОТЗЫВ

официального оппонента Келлерман Д.Г. на диссертационную работу

Подгорновой Ольги Андреевны

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

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

#### **Актуальность темы диссертации**

Металлофосфаты лития с упорядоченной структурой оливина являются уникальными полифункциональными материалами и представляют большой интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и для конкретных практических приложений в оптике, спиновой электронике, магнитной записи, сенсорной технике и т.д. Так литий-магниевого фосфат характеризуется оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн и может быть использован в качестве эффективной оптической матрицы при создании люминофоров. Литиевые фосфаты переходных металлов обладают значительным магнитоэлектрическим эффектом и другими уникальными магнитными свойствами. Эти же фосфаты являются перспективными катодными материалами для химических источников тока, что обусловлено их высокими электрохимическими характеристиками, сочетающимися со структурной стабильностью и безопасностью использования. Именно в этом качестве в диссертационной работе О.А.Подгорновой рассматривается фосфат  $\text{LiCoPO}_4$ . Катодный материал на основе  $\text{LiCoPO}_4$  имеет рабочее напряжение 4.8 В и удельную энергию 802 Вт·ч/г, что в полтора раза выше, чем для коммерчески используемого аналога  $\text{LiFePO}_4$ . Диссертационное исследование О.А.Подгорновой посвящено исследованию влияния условий синтеза и тонкого регулирования состава и морфологии материала на его катодные свойства. Такого рода исследования актуальны и практически значимы, поскольку способствуют более полному пониманию механизмов и закономерностей электрохимических процессов и создают научные основы для разработки материалов с улучшенными характеристиками.

*Цель работы* сформулирована следующим образом: исследование условий синтеза наноструктурированных высоковольтных катодных материалов на основе  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  с применением механической активации, изучение влияния кристаллической структуры и морфологии на их электрохимические свойства. Для достижения этой цели были поставлены и решены задачи экспериментального и методического характера. Они были направлены на подбор оптимальных условий механически стимулированного

твердофазного синтеза наноструктурированного  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$  с использованием различных прекурсоров, комплексное изучение чистого, допированного и модифицированного литий-кобальтового фосфата, а также на изучение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в рассматриваемых системах.

### **Структура и основное содержание работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Материал изложен на 120 страницах и включает в себя 15 таблиц, 64 рисунка, и библиографический список из 136 наименований.

*Во введении* отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая ценность проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

*Первая глава* диссертации является литературным обзором, в котором дается необходимая информация об особенностях литий-ионных аккумуляторов, принципах их действия и характерных для них рабочих характеристиках. Сделан вывод о том, что перспективными катодными материалами для химических источников тока являются ортортофосфаты лития и *d*-металлов со структурой оливина. В обзоре детально проанализированы особенности кристаллической структуры ортофосфатов  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) и, в первую очередь,  $\text{LiCoPO}_4$ . Детально обсуждаются твердофазные и жидкофазные методы синтеза  $\text{LiCoPO}_4$ . Рассматриваются теоретические и экспериментальные исследования влияния допирования на структуру, дефектность и электрохимические характеристики литий-кобальтового фосфата.

*Во второй главе*, являющейся методической, описаны методы получения объектов, используемые реактивы и условия механической активации, дано описание комплекса методов, с помощью которых проведено диссертационное исследование.

*В третьей главе* приведены результаты, относящиеся к синтезу и исследованию свойств чистого Li-Co фосфата со структурой оливина. Обоснован выбор  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в качестве прекурсора. Показано, что метод карботермического восстановления позволяет одновременно осуществлять восстановление  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{Co}^{2+}$  и поверхностное модифицирование  $\text{LiCoPO}_4$  проводящим углеродом. Роль углерода состоит не только в увеличении электронной проводимости конечного продукта, но и в эффективном торможении роста его частиц в ходе синтеза. Экспериментально установлено, что обратимая деинтеркаляция ионов лития из структуры  $\text{LiCoPO}_4$  происходит по двум двухфазным механизмам, характеризующимся образованием промежуточной фазы  $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ .

*В четвертой главе* представлены результаты исследования влияния ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на структуру, морфологию и электрохимические свойства  $\text{LiCoPO}_4$ . Описаны условия

получения однофазных образцов, уточнены структурные параметры. Методами ИК и ЯГР спектроскопии исследована локальная структура твердых растворов  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ), сделан вывод об увеличении ковалентности связи М-О при увеличении концентрации допанта. Показано, что это способствует повышению разрядной емкости. Установлены концентрационные зависимости окислительно-восстановительного потенциала пар  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ . На основании экспериментальных данных вычислена плотность энергии образцов с различным содержанием железа и показано ее существенное возрастание в богатых по железу составах. Впервые доказан переход от двухфазного механизма деинтеркаляции ионов лития в  $\text{LiCoPO}_4$  на однофазный механизм в твердом растворе  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Это исследование проведено с использованием *in situ* дифракции СИ. Проведен расчет коэффициента химической диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  при циклировании. Полученное значение на два порядка превышает характерное для чистого  $\text{LiCoPO}_4$ .

**В пятой главе** рассмотрено, как изменяются структура, морфология и электрохимические свойства  $\text{LiCoPO}_4$  при взаимодействии с  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Рассмотрены возможные реакции дефектообразования. Методом NEXAFS спектроскопии исследовано электронное состояние ионов ванадия в синтезированных композитах. По сдвигу в спектрах сделан вывод о том, что ванадий находится в двух степенях окисления:  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$ . Идентифицированы активные окислительно-восстановительные пары для  $\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и проанализированы зарядно-разрядные профили для композитов. Показано, что фаза  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , обладающая высокой ионной проводимостью, стабилизируется на поверхности частиц  $\text{LiCoPO}_4$  и облегчает доставку ионов  $\text{Li}$  из электролита. По данным циклической хронопотенциометрии установлено, что для композита состава  $0.95 \text{LiCoPO}_4/0.05 \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  характерна наименьшая потеря емкости в ходе циклирования по сравнению с другими составами.

В конце диссертации сформулированы общие **выводы**.

#### **Научная новизна результатов диссертационной работы**

Научная новизна диссертационного исследования не вызывает сомнений. Кратко выделим основные положения:

- разработана методика твердофазного синтеза катодных материалов на основе  $\text{LiCoPO}_4$ , использующая механическую активацию, и определены оптимальные условия, позволяющие получить хорошо окристаллизованный продукт, не содержащий примесей;
- с помощью *in situ* дифракции синхротронного излучения впервые 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;

- экспериментально установлено, что с увеличением содержания железа в  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) происходит сдвиг потенциала пары  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  в сторону меньших напряжений, что позволяет проводить электрохимическое циклирование, оставаясь в электрохимическом окне стабильности стандартного электролита, и повышает стабильность  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$  при циклировании;

- проведено исследование влияния модифицирования  $\text{LiCoPO}_4$  ионами ванадия на его структуру, морфологию и электрохимические свойства. Методами РФА и нейтронографии обнаружено образование композитов состава  $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  во всем диапазоне концентраций ( $0 \leq y \leq 1$ ) с одновременным частичным замещением ионов кобальта ионами ванадия в фазе  $\text{LiCoPO}_4$  и образованием вакансий лития;

- методом NEXAFS спектроскопии показано, что ионы ванадия в композитах  $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , находятся в смешанной степени окисления  $3^+/4^+$ .

### **Достоверность результатов и обоснованность выводов**

Диссертация написана хорошим литературным языком аккуратно оформлена, научные положения и выводы убедительно обоснованы. Достоверность полученных результатов определяется применением взаимодополняющих современных методов исследований, сравнением расчетных данных с экспериментальными.

### **Практическая значимость полученных результатов**

Полученные результаты могут быть востребованы для практического использования. В первую очередь это обусловлено тем, что определены составы допированного и модифицированного литий – кобальтового фосфата, обладающие наилучшими функциональными характеристиками. Кроме того разработана методика твердофазного синтеза катодного материала на основе  $\text{LiCoPO}_4$ , позволяющая получать продукт высокого качества.

### **Замечания по диссертационной работе**

1. На мой взгляд, не совсем удачно сформулирована цель работы « исследование... и изучение...». Следовало бы указать не процесс, а планируемый результат, например, «установление закономерностей..., определение влияния...и т.п.»
2. Представляется излишним детальное описание стандартных методов в разделе «Методы исследования». Так в части, касающейся рентгено-фазового анализа, дан вывод закона Вульфа-Бреггов, детально рассмотрен метод Ритвельда и т.д
3. На рис.3.8 приведены спектры ЯМР литиевых фосфатов всех переходных металлов. Следовало бы дать ссылку на источник, поскольку в данной работе рассматривается только  $\text{LiCoPO}_4$ .

4. На рис. 3.9. показан зарядно-разрядный профиль для  $\text{LiCoPO}_4$ , синтезированного из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . За рисунком следует фраза «Видно, что кривые циклирования и положение окислительно-восстановительных пиков идентичны для всех образцов  $\text{LiCoPO}_4$  и не зависят от прекурсора, используемого при синтезе». На основании чего сделан этот вывод?
5. На рис. 4.8. приведены ИК-спектры синтезированных твердых растворов  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ . Видно, что по мере увеличения содержания железа происходит вырождение спектра. С чем это связано?
6. Утверждение на стр. 88 «...замещение ионов  $\text{Co}^{2+}$  более электроположительными ионами  $\text{Fe}^{2+}$  увеличивает ковалентность связи Co-O и, тем самым, уменьшает окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  и повышает потенциал пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ » противоречит данным, приведенным на рис. 4.17, показывающим, что чем больше железа в твердом растворе, тем меньше потенциалы обеих пар.
7. Почему существенна доставка лития именно к грани (010)?
8. Из результатов, полученных в гл.5, следует, что в двухфазных композициях  $\text{LiCoPO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  основное влияние на электрохимические характеристики оказывает присутствие на поверхности частиц  $\text{LiCoPO}_4$  фазы  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Почему же использованный в работе прием называется модифицированием  $\text{LiCoPO}_4$  ионами ванадия?

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают научной ценности проведенного диссертационного исследования.

### **Заключение**

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» П.8 -Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. Соответствие содержания диссертационной работы специальности, по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих журналах и участием в конференциях по профилю выполненного исследования. Основное содержание диссертации и выводы полностью отражены в автореферате.

Основные результаты исследований изложены в 10 работах, из них: 4 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, а 6 в виде тезисов докладов на международных и российских конференциях.

В целом диссертация представляет собой полностью завершённую *научно-квалификационную работу*, выполненную по актуальной теме, в которой с использованием комплекса современных методов исследования, включающих спектроскопические, структурные, электрохимические, микроскопические и другие, изучены структура и электрохимическое поведение чистого, допированного и находящегося в составе композита, литий-кобальтового фосфата со структурой оливина, а также разработана методика синтеза наноразмерных объектов. Определены составы, обладающие наилучшими функциональными характеристиками.

Считаю, что диссертационная работа Подгорновой Ольги Андреевны «Синтез, структура и электрохимические свойства катодных материалов на основе  $\text{LiCoPO}_4$ » полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор Подгорнова О.А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,  
главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела Уральского отделения РАН

Звание: старший научный сотрудник

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91, ИХТТ УрО РАН

Тел.: +7 (343) 362-34-42

E-mail: kellerman@ihim.uran.ru

Подпись Келлерман Д.Г. заверяю:

Ученый секретарь

Института химии твердого тела УрО РАН,  
доктор химических наук

14.09.2016



Келлерман Дина Георгиевна

Денисова Татьяна Александровна