

УТВЕРЖДАЮ

И. о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук РАН, д.х.н.

Н.В. Гельфонд

«28» сентября 2016 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу **Подгорновой Ольги Андреевны «Синтез, структура и электрохимические свойства катодных материалов на основе LiCoPO_4** », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела в диссертационный совет Д 003.044.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Диссертационная работа О.А. Подгорновой лежит в русле одного из интенсивно развивающихся направлений современной химии твердого тела и материаловедения – ионики твердого тела и ее основная цель связана с изучением и совершенствованием одного из известных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) – оливиноподобного LiCoPO_4 , что является важной научной задачей, определяющей **актуальность темы исследования**. Изучение смешанных ортофосфатов лития и 3d-металлов типа оливина были начаты в ИХТТМ СО РАН под руководством к.х.н. Н.В. Косовой совсем недавно и уже привели к некоторым успехам в области оптимизации процессов получения одного из самых интересных катодных материалов для ЛИА – литий-железо-фосфата LiFePO_4 .

Структура диссертации состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальной части работы (гл. 2), изложения основных результатов работы и их обсуждения (гл. 3–5), заключения (выводов) и списка цитируемой литературы (136 наименований). Общий объем работы – 120 страниц текста с 64 рисунками и 15 таблицами.

Цель и задачи исследования сформулированы автором во **введении** и подкреплены представительным **литературным обзором**, где описаны принципы работы, характеристики и свойства катодных материалов ЛИА LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) типа оливина. Наиболее подробно изложены сведения о синтезе, строении, полиморфизме, дефектообразовании, допировании и электрохимических свойствах целевого материала LiCoPO_4 , которые составили «стартовый капитал» для диссертационной работы. К сожалению, в обзоре автором упущена представленная в статье [109] ценная информация о наличии сверхструктуры оливина у промежуточной фазы $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$, что хорошо объясняет разрыв сплошности твердого раствора $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$ и особенности заряда/разряда этого катодного материала.

Вторая глава диссертации традиционно посвящена описанию методов синтеза и исследования, использованных автором. Образцы литий-кобальт-фосфата и его допированных производных получены с помощью механически активированного твердофазного синтеза из

различных прекурсоров в контролируемой атмосфере, но при этом, к сожалению, не указано использованное для этого оборудование. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового и полнопрофильного анализов, нейтронографии, термического анализа, электронной микроскопии, колебательной, ЯГР, ЯМР и NEXAFS спектроскопии, и измерений электрохимических свойств. Такой внушительный комплекс взаимно дополняющих современных методов и оборудования не оставляет сомнений в **достоверности** полученных экспериментальных данных, ставших основой решения поставленных в работе задач.

В третьей, четвертой и пятой главах представлены результаты исследования синтеза, строения и электрохимических свойств LiCoPO_4 и его допированных железом и ванадием производных. Автором определен фазовый состав, микроморфология и кристаллическая структура полученных образцов, проведены их спектроскопические исследования, изучены процессы интеркаляции/деинтеркаляции. Результаты такой практически всесторонней характеристики LiCoPO_4 и его производных хорошо согласуются с литературными данными. Установлено образование в выбранных условиях синтеза вюрцитоподобной модификации LiCoPO_4 и однофазных образцов искомой фазы типа оливина. По данным РФА, полнопрофильного анализа и ЯМР подтверждено образование непрерывного твердого раствора $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) с изоморфным замещением Co^{2+} на катионы Fe^{2+} . Принципиально важной является впервые обнаруженная смена двухфазного механизма деинтеркаляции ионов лития LiCoPO_4 и LiFePO_4 на однофазный в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$. Найдено, что в образцах LiCoPO_4 , допированных ванадием, присутствует V^{3+} и V^{4+} и образуется примесная фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, благоприятно влияющая на электрохимические свойства.

Научная новизна диссертационной работы состоит в разработке и оптимизации методики твердофазного синтеза катодных материалов для ЛИА на основе LiCoPO_4 типа оливина с использованием различных прекурсоров (оксидов и других кислородсодержащих соединений 3d-металлов и их смесей с углеродом) и механохимической активации. Определены оптимальные условия механохимического синтеза (реагенты, время и параметры активации, температура и продолжительность отжига), обеспечивающие получение хорошо откристаллизованных продуктов, не содержащих примесей. Впервые установлено изменение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в твердом растворе $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ от двухфазного, характерного для чистых LiCoPO_4 и LiFePO_4 , на однофазный. Показано, что в модифицированных образцах LiCoPO_4 атомы железа и ванадия находятся в состояниях окисления Fe^{2+} , V^{3+} и V^{4+} .

Практическая значимость работы, к сожалению, в диссертации и автореферате не упомянута. Однако полученные автором результаты, несомненно, представляют практический интерес для технологии катодных материалов ЛИА. На наш взгляд, найденные в работе оптимальные условия механохимического синтеза материалов на основе LiCoPO_4 , а также данные об однофазном механизме интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ могут лечь в основу разработки и патентования отечественных катодных материалов для ЛИА. Кроме того, результаты диссертации могут также использоваться в учебных курсах по рентгенографии, химии твердого тела и материаловедению.

Положительно оценивая работу в целом, нельзя также не отметить и ряд ее недостатков.

1. В диссертации количество материала явно преобладает над качеством, глубиной осмысления полученных результатов. В частности, не вызывает удовлетворения кристаллохимическая часть работы, которая в основном сводится к структурным таблицам и

обсуждению изменений межатомных расстояний. Структуры соединений описаны очень скупо, местами неточно, без оригинальных рисунков, для некоторых фаз не даны названия структурных типов (не приведена даже формула оливина), а $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ошибочно отнесен к типу NASICON (с. 99). Явно неправильны словосочетания «параметры элементарной решетки» (с. 21), «параметры решетки элементарной ячейки» (с. 22), «значения углов между атомами» (с. 67), «дифрактограмма... уточненная по методу Ритвельда» (с. 72, 74, 94). В табл. 3.2, 3.3 и 3.4 отсутствуют стандартные отклонения, не даны координаты атомов для допированного кобальтом $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (табл. 5.3).

2. Есть замечания к подаче материала работы. Во введении отсутствует обязательный пункт практической значимости, расплывчата формулировка научной новизны, напоминающая по содержанию выводы. В конце обзора литературы уместно было бы провести краткий анализ литературных данных с выделением проблем и нерешенных вопросов в этой области исследований, что позволило бы более четко обосновать тему и задачи диссертационной работы. Представляются лишними промежуточные выводы, завершающие главы 3, 4 и 5. Было бы целесообразно объединить элементы обсуждения из этих глав в отдельную обобщающую главу, где можно было бы провести более тщательный анализ имеющихся результатов исследований катодных материалов на основе LiCoPO_4 .

3. Как уже говорилось выше, полученные автором результаты в перспективе имеют практическую значимость. Однако в диссертации не нашлось места для хотя бы краткого обсуждения технологических особенностей и экономических оценок целесообразности применения катодных материалов на основе твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$. Отсутствие таких оценок не может считаться каким-то серьезным недостатком выполненной научной работы, однако такие оценки полезны для привлечения внимания высокотехнологичной промышленности (например, «ЛИОТЕХ» в Новосибирске) к созданному с участием соискателя новому интересному катодному материалу для ЛИА. Заметим также, что наличие двух и даже трех ступеней в зарядно-разрядных профилях dQ/dV в зависимости от напряжения для катодных композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5.9 диссертации и рис. 16 автореферата) вряд ли делает такие композиты подходящими для создания ЛИА. Кроме того, все новинки этой очень интересной работы следует патентовать.

Из других, более мелких замечаний, отметим следующее.

- 1) Как доказано, что полученная автором ниже 360°C форма LiCoPO_4 с пр. гр. $Pn2_1a$ (с. 64) является метастабильной?
- 2) Не объясняется немонотонное изменение параметров и объема ячейки $\text{Li}_{1-x}(\text{Co}, \text{V})\text{PO}_4$ и уменьшение объема ячейки $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при росте содержания кобальта (табл. 5.1). Неясно, почему в фазе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ появляется V^{4+} и возможно ли замещение P^{5+} на V^{5+} .
- 3) Можно назвать ряд неудачных или непонятных выражений (кроме уже вышеназванных), например: «ПГС» вместо привычного «пр. гр.», «полианион PO_4 » (с. 6, 16, 88), «литиевые оксиды кобальта, никеля, марганца» (с. 11); «объемная плотность» (с. 20); «супервалентное допирование» (с. 42, 95, 97); «прекурсоры кобальта» (с. 68).

Однако эти недостатки, относящиеся главным образом к подаче и интерпретации материалов диссертации, не снижают значимость ее основных результатов. Выводы работы соответствуют защищаемым положениям, автореферат и публикации правильно и полностью отражают главное содержание диссертации. Автор уверенно владеет методами синтеза, исследования строения и свойств полученных им соединений и умеет достаточно грамотно

интерпретировать результаты проведенных исследований, что характеризует диссертантку как сложившегося квалифицированного специалиста в области химии твердого тела.

Результаты представленной работы могут быть использованы в образовательной и научно-исследовательской работе в научных, отраслевых и высших учебных учреждениях, научная деятельность которых связана с развитием химии твердого тела и технологии катодных материалов для ЛИА.

В заключение отметим, что диссертация является **завершенным исследованием** ряда новых катодных материалов на основе LiCoPO_4 , выполнена на достаточно высоком научном уровне, и по своим параметрам соответствует паспорту специальности **02.00.21 – химия твердого тела**. Диссертационная работа Ольги Андреевны Подгорновой отвечает требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и утвержден с привлечением всех необходимых специалистов по профилю рассматриваемой диссертации на научном семинаре Отдела структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук **26 сентября 2016 г., протокол № 22.**

Ведущий научный сотрудник
лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор

С.Ф. Солодовников

Ведущий научный сотрудник
лаборатории химии углеродных материалов
ИНХ СО РАН, доктор технических наук

В.Н. Митькин

Подписи д.х.н., проф. С.Ф. Солодовникова и д.т.н. В.Н. Митькина заверяю.

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.

О.А. Герасько

Солодовников Сергей Федорович, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3
тел.: +7 (383) 330-94-66, E-mail: solod@niic.nsc.ru.

Митькин Валентин Николаевич, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Россия, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3
тел.: +7 (383) 332-81-63, E-mail: mit@niic.nsc.ru.