

Отзыв на автореферат диссертации

Подгорновой Ольги Андреевны «Синтез, структура и электрохимические свойства катодных материалов на основе LiCoPO_4 », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа Подгорновой Ольги Андреевны «Синтез, структура и электрохимические свойства катодных материалов на основе LiCoPO_4 » посвящена актуальной проблеме разработки высоковольтных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Литий-ионные аккумуляторы на сегодняшний день являются наиболее эффективным и перспективным для дальнейшего развития вторичным источником тока. Главным элементом ЛИА, ограничивающим их функциональность, является именно катод, поэтому цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, являются более чем актуальными.

Работа Ольги Андреевны выполнена с применением множества современных методов синтеза и исследования материалов. Основной упор делается на механохимическую активацию исходных прекурсоров, позволяющую добиться получения хорошо закристаллизованных, но в то же время мелкодисперсных порошков катодных материалов за достаточно короткие времена синтеза. Полученные материалы охарактеризованы физико-химическими методами анализа фазового состава, кристаллической структуры, локальной структуры, морфологии и электрохимических свойств. Благодаря модификации катионного и фазового состава материалов на основе LiCoPO_4 Ольга Андреевна добилась существенного улучшения разрядной емкости и циклируемости высоковольтных катодных материалов. Результаты работы могут быть применены при дальнейшей разработке методов синтеза высоковольтных материалов, а также изготовлении аккумуляторов на их основе.

Результаты работы были изложены в ряде статей и тезисов конференций.

Из недостатков работы можно отметить следующие:

- 1) Не совсем ясна цель применения ИК и ЯМР спектроскопии при исследовании материалов на основе LiCoPO_4 . В то же время в автореферате отсутствуют гораздо более информативные изображения СЭМ полученных материалов.
- 2) Автор сообщает о закономерном уменьшении потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ с 4.79 до 4.76 В отн. Li/Li^+ при замещении в LiCoPO_4 50% Co на Fe, при этом следует комментарий о том, что такой сдвиг позволяет оставаться в «окне стабильности» стандартного электролита. Такой комментарий вызывает недоумение: во-первых, изменение потенциала на 0.03 В точно не внесет никакой существенной разницы в стабильность циклирования, а во-вторых, «окно стабильности» стандартного

электролита заканчивается при потенциалах 4.4-4.5 В отн. Li/Li^+ , т.е. гораздо ниже потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ даже при составе $\text{LiCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$.

- 3) Автор предполагает, что увеличение емкости $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ с ростом содержания Fe может быть объяснено «увеличением сечения 1D-каналов», однако размеры элементарной ячейки, в отличие от разрядной емкости, растут равномерно.
- 4) Исходя из рисунка 16, емкость композита $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при $y = 1$ составляет порядка 110 мАч/г при циклировании до 4.3 В и порядка 185 мАч/г при циклировании до 5.0 В. Соотношение емкостей композита при $y = 0.5$ аналогичное. Этот факт, равно как и отсутствие характерного для LiCoPO_4 плато при потенциалах 4.7-4.8 В, говорит о том, что в композите, где содержание LiCoPO_4 должно составлять 50%, этой фазы нет, либо она по каким-то причинам абсолютно не активна. Кроме того, вызывает вопросы разный ход зарядных кривых при заряде до 4.3 и 5.0 В, что сильнее всего проявляется для образца $y = 0.25$.
- 5) Автор утверждает, что наличие $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в композите $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ «облегчает доставку ионов Li из электролита к грани (010)». Во-первых, неясно, как можно «доставить» катион к какой-то конкретной кристаллографической плоскости (вероятно, имелась в виду все-таки грань кристаллита, перпендикулярная кристаллографическому направлению [010], соответствующему диффузии лития в структуре оливина при использовании пр.гр. $Pnma$), а во-вторых, непонятно, почему $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ «доставляет» катионы именно к этой грани, а не ко всем поверхностям, имеющимся в кристаллитах LiCoPO_4 .

Тем не менее, указанные недостатки не снижают ценности полученных результатов.

В целом, диссертация Подгорновой Ольги Андреевны представляет собой законченную работу, выполненную на высоком уровне, отвечающую требованиям ВАК, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
кафедры электрохимии химического факультета

Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова

О.А. Дрожжин

119991, Москва, Воробьевы горы, д.1, стр. 3

+7(495)939-34-90

drozhzhin@hotmail.com

