

Заключение диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01), созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Министерство науки и высшего образования РФ, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 31.10.2023 г., протокол № 8

О присуждении **Нефедовой Ксении Валерьевне**, гражданке РФ, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Синтез оксида литий-никель-марганец-кобальта для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в реакциях горения» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки) принята к защите 30.08.2023 г. (протокол № 5) диссертационным советом 24.1.149.01 (Д 004.004.01), созданным на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ; 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. Диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Нефедова Ксения Валерьевна, 21 июня 1982 года рождения, в 2004 году окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Курганский государственный университет» по специальности Химия, специализация – Аналитическая химия, присуждена квалификация – «Химик. Преподаватель».

В 2009 г. окончила **очную аспирантуру** в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН, **работает** в должности научного сотрудника в ФГБУН ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории химии соединений редкоземельных элементов ФГБУН ИХТТ УрО РАН, Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук **Журавлев Виктор Дмитриевич**, ФГБУН ИХТТ УрО РАН, лаборатория химии соединений редкоземельных элементов, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Медведев Дмитрий Андреевич**, д.х.н. (02.00.05. – Электрохимия), ФГОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), лаборатория водородной энергетики Научно-исследовательского института водородной энергетики в структуре Химико-технологического института, заведующий лабораторией, и **Попков Вадим Игоревич**, к.х.н. (02.00.21. – Химия твердого тела, 02.00.04. – Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), лаборатория материалов и процессов водородной энергетики Центра физики наногетероструктур, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»** (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар, в своем **положительном заключении**, подписанным Рябковым Юрием Ивановичем, д.х.н., доцент, лаборатория керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, заведующий лабораторией, указала, что диссертация Нефедовой К.В. посвящена решению важной проблемы – разработке научных принципов направленного синтеза соединения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с целью оптимизации условий получения и свойств катодного материала для литий-ионных аккумуляторов на основе сложного оксида литий-никель-марганец-кобальта (NMC-111). В отзыве отмечены перспективность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость выполненных

исследований, а также актуальность работы, связанной с решением задач современного материаловедения и разработкой автономных систем накопления энергии; тема соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технического развития Российской Федерации, связана с планом исследований Института и соответствует заявленной специальности 1.4.15 Химия твердого тела; отмечается участие автора диссертации в выполнении ряда хоздоговорных работ по данной тематике. Результаты удовлетворяют критериям воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений. Выводы соответствуют полученным результатам. По совокупности приведенных в диссертации результатов и выводов сделано заключение, что поставленная цель достигнута. Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию работы. Диссертационная работа представляет собой целостное исследование и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Нефедова К.В., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Соискатель имеет 35 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **8 работ**, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, **3 патента РФ** и **24 публикации** в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат).

К наиболее значимым относятся следующие публикации:

1. Журавлев, В.Д. Получение наноксидов меди и никеля/ В.Д. Журавлев, **К.В. Нефедова**, О.Г. Резницких // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 8 (52). – С. 20-24.
2. **Нефедова, К.В.** Исследование условий синтеза тонкодисперсных оксидов никеля, кобальта и марганца / **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев // Перспективные материалы. – 2011. – № 12. – С. 380-386.

3. Синтез и электрохимические характеристики катодного материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / **Нефедова К.В.**, О.В. Сивцова, В.Д. Журавлев [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2011. – № 12 (229). – С. 41-45.
4. Электрохимическое поведение катодного материала $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, полученного в реакциях горения / В.Д. Журавлев, О.В. Бушкова, А.В. Пачуев, **К.В. Нефедова** // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 167 – 174.
5. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries / V.D. Zhuravlev, **K.V. Nefedova**, L.V. Ermakova, A.V. Pachuev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2018. – Vol. 27, № 3. – P. 154–161.
6. Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора / **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев, А.М. Мурзакаев [и др.] // Электрохимия. – 2021. – Т. 57, № 11. – С. 654 – 669.
7. Исследование состава осадка, выпадающего из растворов для синтеза катодных материалов, содержащих марганец и лимонную кислоту / **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев, Ш.М. Халиуллин [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 1. – С. 1 – 7.
8. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO_2 electrode for lithium-ion batteries / V.D. Zhuravlev, **K.V. Nefedova**, E.Yu. Evshchik [et al.] // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8, № 1. – P. 1 – 6.

На диссертацию и автореферат поступили **9 положительных отзывов**:

1. д.ф.-м.н., профессор **Амосов А.П.**, заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов ФГБОУ ВО «Самарский государственный университет», г. Самара. Замечания и вопросы:
– На стр. 4 автореферата начинает использоваться обозначение ПВС одного из реагентов, но оно расшифровывается только на стр. 8 (оказывается, это поливиниловый спирт).

- Не дано обоснования выбора восстановителей в реакциях горения растворов, в частности, глицина, применение которого, как известно ранее, в большинстве случаев приводит к протеканию реакций во взрывном режиме.
- На стр. 12 указывается, что продукт горения подвергается помолу, но не указывается способ и режимы помола, возможное загрязнение продукта горения материалом размольных тел.

2. главный конструктор, к.х.н. **Лихоносков С.Д.**, главный технолог **Петров А.Н.**, с.н.с. лаборатории технологий и перспективных материалов к.х.н. **Ланина Е.В.** (АО «Сатурн»), г. Краснодар.

В качестве замечания и пожелания отметил следующее, что использование в качестве противоэлектрода металлического лития при циклировании материала NMC-111 с нанесенным на поверхность боратом лития Li_3BO_3 в качестве защитного слоя, может исказить полученные результаты. Оценку стабильности материала и циклическую наработку предпочтительнее проводить относительно графитового электрода.

3. к.х.н. **Махонина Е.В.**, с.н.с. лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва. Замечания:

- Из автореферата непонятно, как определяли концентрации металлов, в частности, в прекурсор, полученном для двухстадийного синтеза. Точное значение концентраций металлов имеет большое значение для расчета количества добавляемого лития.
- По нашему мнению, не совсем корректно включать в научную новизну диссертации проведение электрохимических и ресурсных испытаний опытных партий катодного материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

4. к.х.н., доцент **Мосталыгина Л.В.**, заведующий кафедрой физической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет», г. Курган. Замечания и вопросы:

Почему автор остановил свой выбор на данном круге восстановителей органической природы, в частности, глицине и лимонной кислоте. Есть незначительные замечания по оформлению автореферата, в частности, на

с. 4 нет расшифровки аббревиатуры ПВС; на с. 7 следовало писать «в составе двухэлектродных электрохимических ячеек»; на с. 10 – «отличаясь от $T_{ад}$ »; на с.13 – «примеси углеродных компонентов...».

5. к.х.н. **Нечаев Г.В.**, н.с. отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка. Замечания и вопросы:

- Судя по тексту автореферата (с. 8-9) в прекурсорах никеля, полученных с ПВС, наблюдалось частичное восстановление до металлического никеля, а в прекурсорах кобальта присутствовала только оксидная фаза Co_3O_4 либо CoO , восстановление до металла не наблюдалось. Чем обусловлено различное химическое поведение прекурсоров в этом случае?
- На стр. 11 приведены уравнения окислительно-восстановительных реакций, теоретически описывающих процесс синтеза NMC111 с ПВС и глицином (уравнения 3 и 4). Имеются ли какие-либо экспериментальные данные, подтверждающие приведенную стехиометрию и химический состав газообразных продуктов реакции?
- Проводились ли сравнительные испытания электрохимических характеристик NMC111, полученного по оригинальной авторской методике, с коммерческими образцами этого же материала? В автореферате проводится только сравнение с LCO-ячейками.
- Что подразумевается под термином «микроэвтектика» (стр. 18)?

6. д.х.н., профессор **Солодовников С.Ф.**, в.н.с. лаборатории кристаллохимии ИНХ СО РАН и к.х.н. **Матейшина Ю.Г.**, с.н.с. лаборатории ионики твердого тела ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск. Замечания и вопросы:

Не указаны использованные реактивы, причины их выбора и условия синтеза оксидов, проводился ли он совместно или отдельно для каждого оксида, не разъясняется, что такое параметр φ , не объясняется в результате каких реакций образуется металлический никель в прекурсор $NiMnCoO_4$ и как происходил помол NMC-111 (с. 12), по какой реакции получился свободный углерод (с. 17). Каким образом значения фактора R_2 -фактора связаны со смешением никеля и лития и почему только этих катионов?

Откуда сделан вывод, что «наиболее приемлемыми режимами синтеза смешанного оксида NiMnCoO_x , признаны стехиометрический и восстановительный?» (с. 13) В ряде случаев не указано, к чему относятся профили или линии (10, 13а), отсутствуют шкала по оси у (рис. 18а) и подписи к образцам 1, 2, 3 (рис. 19). Неудачными следует назвать фразу «кристаллографический ионный радиус» (с. 11) и применение термина «конверсия» по отношению к термолизу нитратных групп (с. 15, 17). Заметим также, что результаты экспериментов опубликованы или в непрофильных журналах, или в журналах с низким импакт-фактором.

7. д.х.н., профессор **Школьников Е.В.**, профессор кафедры химии ФГБУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова», г. Санкт-Петербург. Замечания и вопросы:

- На рис. 1-3 виден большой разброс экспериментальных точек. Число параллельных опытов, погрешности и способ математической обработки этих результатов не указаны. Как построены линии тренда?
- Почему в уравнении (1) на стр. 10 энтальпии реагентов и их изобарные теплоемкости даны при различных условиях (при различных температурах 25° и 0°С, соответствующих стандартным и нормальным условиям)?
- На рис. 18-21 и в тексте реферата не указана температура электрохимических испытаний, влияющая на показатели кулоновской эффективности и разрядной емкости аккумуляторов.

8. д.т.н., профессор **Десятов А.В.**, профессор кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», г. Москва.

Отзыв без вопросов.

9. д.х.н. **Кулова Т.Л.**, заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва.

Отзыв без вопросов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой научной квалификацией д.х.н. Медведева Д.А. и к.х.н. Попкова В.И. в области синтеза и исследования электрохимических свойств широкого спектра материалов, включая материалы положительного электрода со

слоистой структурой, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается широкой известностью научных достижений сотрудников в области химии твердого тела, а именно: синтеза, исследования структуры и физико-химических свойств материалов. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники ФИЦ Коми НЦ УрО РАН: д.х.н., академик РАН Кучин А.В., д.х.н. Рябков Ю.И., д.х.н. Пийр И.В.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая научная концепция получения катодных материалов NMC-111 в реакциях горения из раствора, позволяющая управлять процессом посредством регулирования скорости и максимальной температуры экзотермических реакций в ходе синтеза. Для этих целей была разработана методология использования смеси нескольких видов топлива и/или балластных компонентов, позволяющая оптимизировать не только параметры процесса синтеза, но и гранулометрический состав прекурсоров и морфологию катодных материалов с достижением оптимальных значений удельной емкости NMC-111 и увеличенными периодами циклирования;

предложены оригинальные схемы двухступенчатого и одноступенчатого синтеза NMC-111, отличающиеся патентной новизной, пониженным энергопотреблением, снижением вредных выбросов в атмосферу и отсутствием сточных вод;

доказана эффективность нового метода покрытия дисперсного катодного материала NMC-111 боратом лития, Li_3BO_3 , позволяющего повысить стабильность электрохимических характеристик.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения, расширяющие представления о значении тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций, в методологии управляемого синтеза прекурсора NiMnCoO_x (двухступенчатый синтез) и

NMC-111 (одноступенчатый синтез) с потенциалом создания на основе полученных теоретических данных новых технологических решений при производстве компонентов отечественных литий-ионных аккумуляторов;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс базовых экспериментальных методов исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термический анализ, электронная микроскопия, седиментационный анализ, определение удельной поверхности, гальваностатическое циклирование;

изложены положения и доказательства значительного влияния химической природы топлива и его количества на фазовый состав, насыпную массу и удельную поверхность, морфологию и дисперсность простых и смешанных оксидов никеля, кобальта и марганца, а также влияния состава исходного раствора солей, соотношения окислитель/восстановитель, природы органического восстановителя на температуру и скорость реакции горения, состав отходящих газов и физико-химические характеристики углеродсодержащих примесей, прекурсоров и конечного катодного материала NMC-111;

раскрыта взаимосвязь электрохимических характеристик конечных оксидных материалов и параметров их синтеза;

изучен механизм улучшения электрохимических характеристик NMC-111 и его аналогов, в том числе путем создания покрытия плавным боратом лития, Li_3BO_3 для повышения их эксплуатационных свойств;

на основе теоретических представлений и полученных экспериментальных данных **проведена модернизация** представлений о взаимосвязи химической природы топлива в реакциях горения и состава, структуры и физико-химических свойств простых и сложных оксидов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены новые технологии синтеза катодного материала с организацией малотоннажного производства NMC-111 и его аналогов на ПАО «Сатурн» (разработаны, зарегистрированы ФГУ «Уралтест» и введены в действие технические условия «ТУ 2123-005-004683390-2010 Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:1:6) для катодов», зарегистрирован и внесен в Реестр «Паспорт безопасности химической продукции», получено «Экспертное заключение о токсичности и опасности вещества»);

определены перспективы использования и модернизации параметров реакций горения при создании функциональных оксидных материалов, в том числе электрохимического назначения;

создана система практических рекомендаций реализации синтеза оксидных материалов в реакциях горения, которые обеспечивают стабилизацию функциональных характеристик материалов;

представлены методические рекомендации по управлению процессом горения (скорость, температура, состав отходящих газов и др. параметры) и физико-химическими характеристиками оксидных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с помощью современных методов исследования с использованием сертифицированного оборудования: рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000, прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter, оснащенного масс-спектрометром QMS 403 Aeolos Quadro, растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA с приставкой для энергодисперсионного анализа JED 2300, многоканального потенциостата-гальваностата P-20X80, прибора для измерения площади удельной поверхности Gemini VII 2390, просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100, лазерного измерителя частиц Horiba LA-950V2 и автоматизированного пикнометра газового вытеснения Micrometrics AccuPyc II 1340; запись текущих температур в процессе синтеза выполняли с помощью видеографического регистратора Ш932.9А 29.015/1; экспериментальные данные обрабатывали с помощью

современного программного обеспечения, что позволяет считать результаты диссертационного исследования достоверными и надежными;

идея базируется на обобщении методик управления тепловыми эффектами и скоростями окислительно-восстановительных реакций при синтезе простых и сложных оксидов d-металлов, созданных в процессе исследования, что полностью отвечает современным теоретическим положениям для реакций горения;

использованы данные синхронного термического анализа прекурсоров и отходящих газов в различных вариантах реакций горения, согласующиеся с результатами, полученными ранее в литературе, для теоретического описания процессов синтеза NMC-111;

установлено, что выявленные закономерности формирования оксидов лития, кобальта, никеля и марганца в реакциях горения могут быть использованы для направленного высокоэффективного синтеза неорганических функциональных материалов других составов, термобарьерных покрытий, оксидной керамики и т.п., что хорошо согласуется и существенно дополняет результаты, описанные в отечественной и зарубежной литературе по катодным материалам ЛИА;

использованы современные методы исследования физико-химических, структурных и функциональных свойств катодного материала NMC-111, проведено соотнесение результатов, полученных различными методами.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов, обосновании и проведении синтеза, выполнении большинства экспериментальных измерений, а также в обработке и интерпретации полученных результатов и подготовке соответствующих публикаций (совместно с научным руководителем).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: д.х.н., профессор Марков В.Ф. о необходимости детального изучения химизма реакций и неуместном введении термина «балластный компонент» в отношении одного из реагентов; д.х.н. Шевченко об отсутствии учета

влияния воды на протекающие процессы, а также состав и морфологические особенности промежуточных соединений и конечных оксидов; д.ф.-м.н. Жуков В.П. с пожеланием привлечь теоретические квантово-химические расчеты для объяснения протекающих процессов и условий синтеза материалов с требуемыми функциональными характеристиками.

Соискатель Нефедова К.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и согласилась с критическими замечаниями.

На заседании **31 октября 2023 года** диссертационный совет принял решение за разработку основ управления процессами горения в синтезе оксидных систем, в частности, катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, которые являются значительным вкладом в развитие химической науки и материаловедения, присудить **Нефедовой К.В.** ученую степень **кандидата химических наук** по специальности 1.4.15 Химия твердого тел.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **19** человек, из них **3** доктора наук, представляющих специальность 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки), участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – **18**, против – **нет**, недействительных бюллетеней – **1**.

Председатель
диссертационного совета,
академик РАН

Кожевников Виктор Леонидович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Пасечник Лилия Александровна



31.10.2023 г.