

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу  
**Нефедовой Ксении Валерьевны**  
по теме: «Синтез оксида литий-никель-марганец-кобальта для  
литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в реакция горения»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки)

Исследования в области литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) проводятся во всем мире вследствие высокой надежности, эффективности и производительности этих устройств, а также возможности их использования для различных нужд человечества, включая портативные и транспортные приложения. К настоящему времени число публикаций по ЛИА (согласно международной базе данных Scopus) превышает более 100 тыс. ед., включая более 35 тыс. ед. за последние три года. Другими словами, за несколько десятилетий эта область сформировалась в одну из самых “горячих” современных направлений, а в 2019 г. Д. Гуденаф, С. Уиттингем и А. Ёсино были удостоены Нобелевской премии за " the development of lithium ion batteries". Хотя ЛИА прочно вошли в обыденную жизнь человека, научные исследования, связанные с совершенствованием ЛИА (в терминах их удельной емкости, удельной энергии, удельной мощности, стабильности характеристик в процессах циклирования), не остановились и активно продолжаются. С этой точки зрения разработка новых функциональных материалов, а также простых и дешевых способов их получения является чрезвычайно важной задачей, которая как раз решается в рассматриваемой диссертационной работе на примере перспективного электродного материала –  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ . Поэтому **актуальность** этой работы не вызывает сомнения, а представленные в ней результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в таких областях, как электрохимия, неорганическое материаловедение и энергетика.

Цель диссертационной работы связана с разработкой подходов к синтезу сложного оксида  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$  с применением методов сжигания (или горения), причем эти подходы были направлены на получение целевого продукта не только в малых количествах, что реализуемо в лабораторных масштабах, но и для опытных партий, т.е. для сторонних заказчиков. Для реализации этой цели был поставлен ряд важных задач, в рамках которых диссертант анализировал особенности

получения как отдельных компонентов, формирующий состав  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ , так и желаемого целевого продукта. При этом была рассмотрена широкая вариативность реакций горения для целенаправленного синтеза порошков с требуемыми кристаллоструктурными, физико-химическими и технологическими характеристиками: например, использование нескольких органических компонентов, изменение соотношения “топливо:окислитель”, замена нитратов металлов на их карбонаты. Поставленные задачи хорошо проработаны, позволяя получать широкий набор новых экспериментальных данных для последующей оптимизации используемой технологии. Поэтому **положения**, выносимые на защиту, обладают **высокой степенью обоснованности и новизны**.

Полученные результаты, их обсуждение и интерпретация не вызывают сомнений, так как экспериментальные данные получены с применением современных и взаимно дополняющих физико-химических и электрохимических методов анализа. Помимо этого, достигнутые результаты не противоречат общим теоретическим принципам, что также является признаком их **достоверности**. Выводы, сформулированные в диссертации, полностью опираются на имеющиеся данные и их интерпретацию; эти **выводы обоснованы и корректны**.

Особо хочется отметить **научную и практическую значимость работы**. Так, диссертантом не только подробно рассмотрены различные аспекты реакций горения, о которых отмечено выше, но и разработаны опытные партии порошков в рамках успешной реализации нескольких хоздоговоров, что также подтверждается получением 3 патентов РФ. Очевидно, что масштабирование технологий, основанных на глубоких фундаментальных исследованиях, является современным вектором развития науки и техники Российской Федерации.

Диссертационная работа изложена на 130 страницах и включает введение, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы и приложение. В **главе 1** обосновывается важность разработки ЛИА, приводится краткое описание процессов, протекающих в ЛИА, а также акцентируется внимание на необходимость направленного дизайна составляющих ЛИА компонентов. Тщательное внимание уделяется анализу литературных данных в области синтеза многокомпонентных сложных оксидов на примере соединения  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . В **главе 2** детально описаны используемые подходы к получению сложнооксидных

порошков, а также методы их структурной, физико-химической и электрохимической аттестации. Глава 3 отражает результаты синтеза  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  при вариации различных исходных параметров для получения целевого продукта с требуемыми функциональными свойствами. В главе 4 с помощью электрохимических подходов подтверждены высокие электрохимические характеристики ранее полученных катодных материалов.

Материалы диссертации прошли широкую экспертную оценку сообщества, что отражается в их представлении в качестве устных и стендовых сообщениях на научных мероприятиях различного уровня, а также их опубликовании в виде статей в ведущих российских и международных журналах.

**Автореферат** диссертации **соответствует** самой диссертационной работе, отражая ее краткую суть. Текст этих работ написан научным языком, но вместе с тем содержит немалое число грамматических и пунктуационных опечаток. Тем не менее, я не считаю целесообразным выносить их в виде отдельных замечаний. При прочтении диссертационной работы и ее автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Подраздел 1.2.2 диссертационной работы занимает большую часть литературного обзора и описывает существующие подходы к синтезу  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Однако детальное ознакомление с представленной литературой позволяет говорить о том, что приведенные источники являются устаревшими (лишь 3 из 24 работ опубликованы в 2016–2017 гг., остальные – раньше). С чем это связано?

2. При проведении реакций горения в работе сделаны попытки контроля (*in-situ*) температуры этого процесса путем размещения термопар вблизи реакционной зоны. При этом были использованы термопары с большим диаметром проволок (0.5 мм, раздел 2.2.2.9), что способствует достаточно медленному отклику сигнала на внешнее изменение. Это вместе с высокой диссипацией тепла (особенно для стеклянных сосудов, рис. 3.37), а также локального (а не объемного) горения позволяет предположить о сложности контроля реальной “усредненной” температуры. Хотелось бы понимать, насколько регистрируемые значения температур могут быть меньше теоретически достижимых? И каким образом была рассчитана погрешность, которая указывается на каждом таком графике?

3. При обсуждении некоторых данных масс-спектропии, совмещенных с термогравиметрией, диссертант указывает на отсутствие выделения оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) за счет полного восстановления нитрат-групп топливом и последующего образования  $\text{N}_2$  (например, рисунки 3.25, 3.32, 3.40 диссертационной работы). Для подтверждения этих предположений стоило бы представить ионный ток, соответствующий 28 а.е. Кроме того, утверждение, что в полученном после горения пепле нет воды является дискуссионным, поскольку окислительное разложение органических остатков (видно для диапазона 200–600 °С для рисунка 3.32) должно сопровождаться образованием воды, но изменение величины соответствующего ионного тока при этом может быть незаметно на фоне интенсивного выделения  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

4. Известно, что в процессах горения щелочные и щелочноземельные элементы переходят в промежуточные соединения – карбонаты. Почему при получении NMC на ТГ и масс-спектрометрических данных отсутствуют признаки присутствия карбоната лития, который должен разлагаться в области 750–900 °С?

5. Глава 4 посвящена электрохимическим испытаниям электродного материала на примере различных электрохимических ячеек. Однако представленные результаты (помимо емкости материалов на уровне 140–180 мАч/г) невозможно сравнить с литературными данными в виду отсутствия сопоставительного анализа по различным электрохимическим характеристикам. Следовало бы привести такой анализ в графическом и/или табличной формах.

6. Синтез  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  при высоких температурах может приводить к частичному улетучиванию лития из соединения с образованием нестехиометрических по литию фаз (например,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , где  $x < 1$ ). В некоторых случаях было рассмотрено использование избытка литиевого прекурсора на 10 мас.%, но и этот подход не гарантирует формирование строго стехиометрического соединения. Почему в работе не проведен химический анализ на предмет содержания лития в синтезированных продуктах и, особенно, в опытных партиях?

Указанные вопросы и замечания не снижают значимость диссертационного исследования и не влияют на корректность сформулированных выводов. Поэтому считаю, что диссертация диссертационная работа представляет собой законченное

научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями на 18 марта 2023 г.), а ее автор, Нефедова Ксения Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Медведев Дмитрий Андреевич

04.10.2023

доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия),  
заведующий лабораторией водородной энергетики Научно-исследовательского института водородной энергетики в структуре Химико-технологического института,  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Тел.: +7 (343) 362-32-02, e-mail: dmitrymedv@mail.ru

ПОДПИСЬ  
ЗАВЕРЯЮ.

*Медведева Д.А.*

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ  
МОРОЗОВА В.А.

