



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
**Федеральный исследовательский центр
«Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук»
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)**

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛӚДЧАН
МИНИСТЕРСТВО

**«Россияса наукаяс академиялӧн
Урал юкӧнса Коми наука шӧрин»
туялан удж нуӧдысь федеральной шӧрин
Федеральной канму
сьӧмкуд наука учреждение
(ФФЦ РНА УрЮ Коми НШ)**



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

С.В. Дёгтева

2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе

Нефедовой Ксении Валерьевны

**«Синтез оксида литий-никель-марганец-кобальта для литий-ионных
аккумуляторов (ЛИА) в реакциях горения», представленной на соискание**

ученой степени кандидата химических наук

по специальности **1.4.15 — Химия твердого тела**

Актуальность работы.

Работа Нефедовой К.В. посвящена разработке научных принципов направленного синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с целью оптимизации условий и создания катодного материала для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) на основе сложного оксида литий-никель-марганец-кобальта (NMC-11).

Синтез оксидных соединений в реакциях горения из раствора является перспективным, поскольку позволяет получать высокоомогенизированные порошки оксидов, регулировать их морфологию, удельную поверхность, дисперсность, снижать температуры синтеза сложных оксидов (в реакции горения). Важными обстоятельствами являются простота аппаратного оформления процесса, низкое энергопотребление, экологическая безопасность разрабатываемого метода. Актуальность работы не вызывает сомнений т.к. разработка электродных материалов для электрохимических приложений является важной задачей современного материаловедения. В процессе работы над диссертацией автор участвовала в выполнении ряда хозяйственных работ по данной тематике.

Тема диссертационного исследования соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.), связана с планом исследований института, соответствует заявленной специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Экспериментально определены условия получения и характеристики оксидов никеля, кобальта и никеля в реакциях горения с глицином или ПВС.

Исследовано и оценено влияние относительного содержания глицина, ПВС и лимонной кислоты в реакционных растворах на температуру и скорость горения ксерогелей, изменение состава отходящих газов, физико-химические характеристики и фазовый состав прекурсоров оксидов d-металлов, количество и природу углеродсодержащих примесей.

Установлены принципы снижения тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций, предложена методология управляемого синтеза прекурсора NiMnCoO_x для получения NMC-111 и подобных катодных материалов ЛИА.

Разработаны варианты методики одно- и двухступенчатого синтеза материалов на основе NMC-111 для положительного электрода ЛИА, использующие единый методологический подход – синтез в реакциях горения из нитратных растворов с глицином, глицином и лимонной кислотой, а также с балластными компонентами.

Установлено, что покрытие боратом лития позволяет улучшить электрохимические характеристики NMC-111.

Теоретическая и практическая значимость.

Установлены принципы снижения тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций. Предложена методология управляемого синтеза прекурсора NiMnCoO_x для получения NMC-111 и подобных катодных материалов ЛИА.

Разработаны методики получения NMC-111 для положительного электрода ЛИА и дана оценка возможности масштабирования и постановки на производство. Экспериментально установлено улучшение электрохимических характеристик NMC-111 при его покрытии боратом лития.

Проведены электрохимические и ресурсные испытания опытных партий материалов на основе $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, представлены данные по изучению электрохимических характеристик ячеек и батарей ЛИА с образцами катодных материалов NMC-111.

Практическая значимость работы подтверждается использованием ее результатов при выполнении 4 хозяйственных работ, получении 3 патентов РФ.

Структура и объем работы.

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы и приложение. Диссертационный материал изложен на 130 страницах, содержит 26 таблиц, 93 рисунка и 3 рисунка в Приложении. Список использованных источников состоит из 149 наименований.

Во **введении** обсуждаются актуальность темы исследования, цель работы и поставленные задачи, выбор объектов исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов, структура и объем диссертации.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором проанализированы основные характеристики ЛИА; физико-химические и электрохимические характеристики сложных оксидов со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и основные методы их синтеза. Рассмотрены преимущества и недостатки использования $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в качестве катодных материалов для ЛИА. Обоснован выбор $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-11) в качестве объекта исследований, проанализированы известные результаты его синтеза методом реакций горения, обоснована необходимость подробного исследования метода.

Во второй главе представлены данные об используемых реактивах и реагентах, оборудовании для синтеза и аттестации NMC-111. При выполнении работ был использован комплекс современных физико-химических методов, используемых при исследованиях в области химии твердого тела (рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, измерения удельной поверхности, дисперсности порошков, плотности керамических образцов.) Все исследования выполнены с использованием современного высокоточного оборудования. Представлены описания вариантов исследования электрохимических свойств образцов NMC-111.

Третья глава посвящена разработке оптимальных схем синтеза как исходных оксидов d-металлов, так и NMC-111. В ней представлены результаты исследования условий синтеза и физико-химических характеристик оксидов никеля, марганца, кобальта и лития, полученных в реакциях горения. Результаты эксперимента указывают на существенные потери оксидов кобальта и никеля при синтезе с ПВС и при синтезе с глицином. Представлены результаты исследования условий синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111) из азотнокислого раствора по двухстадийной схеме с ПВС или глицином. Установлено, что недостатком данного варианта реакции горения с глицином является выделение оксидов азота. Рассмотрены варианты синтеза (NMC-111) с использованием прекурсора NiMnCoO_x и в реакциях горения с глицином и карбонатом марганца. Поэтому был разработан вариант синтеза с заменой нитрата марганца на карбонат марганца для подавления образования диоксида азота и снижения скорости реакции горения вследствие уменьшения относительного содержания топлива, рассчитываемого на содержание в исходном растворе нитратов. С целью снижения интенсивности процесса и гарантированного исключения образования диоксида азота на первой стадии синтеза смешанного оксида, для уменьшения температуры горения часть глицина заменили на менее энергичный компонент внутреннего топлива, лимонную кислоту. Рассмотрены условия двухстадийного синтеза NMC-111 в реакциях со смесью топлив - глицин и лимонная кислота. С целью достижения сокращения числа операций, повышением точности дозировки и выбранной стехиометрии был разработан метод одностадийного синтеза NMC-111 с учетом знаний, полученных при исследовании условий двухстадийного получения тройного оксида; представлены результаты оптимальных схем синтеза. В данной главе, также, рассматривается получение NMC с боратным покрытием Li_3BO_3 (LBO) - перспективным материалом для создания эффективного защитного покрытия катодного материала. Для полученных образцов с 1% LBO анализ ПЭМ-изображений показал, что толщина покрытия составила 8-10 нм.

В четвертой главе изложены результаты электрохимических испытаний полученных катодных материалов, обсуждаются причины, определяющие значения удельной разрядной емкости и ее падения при продолжительном циклировании.

Проведенные электрохимические испытания синтезированных по двухстадийному и одностадийному процессам образцов NMC-111, образца с боратным покрытием, как катодных материалов в макетах полных ЛИА и катодных полуэлементов показали, что их удельная емкость не уступает известным аналогам и составляет 140-180 мАч/г. Длительные испытания в составе призматических аккумуляторов ЛИГП-50 продемонстрировали их высокую стабильность. Потери энергии не превышали 30% после >3000 циклов с глубиной разряда 70%.

В Приложении представлены сведения, отражающие технические условия полученной химической продукции, паспорт безопасности химической продукции и экспертное заключение о токсичности и опасности вещества.

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений. **Выводы** по работе соответствуют полученным результатам. По совокупности приведенных в диссертации результатов и выводов можно сделать заключение, что **поставленная цель достигнута**.

Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию работы.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, включенных в отечественные и международные системы цитирования. По материалам диссертационной работы получено 3 патента РФ.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. В работе достаточно ясно представлено изменение потери прекурсоров при получении индивидуальных оксидов сжиганием с глицином и ПВС (рис. 3.1). Было бы полезно представить в таком же виде потери прекурсоров в процессе получения продукта NMC-111.

2. Как отклонение от «идеальности» структуры влияет на характеристики исследуемых соединений? Какие факторы влияют на степень смешения лития и d-элемента в кристаллографических позициях?

3. На с.90 диссертации автор указывает, что при синтезе бората лития в качестве покрытия для предотвращения делитирования катодной массы при циклировании наблюдается незначительное изменение постоянной кристаллической решетки (*c*) твердого раствора при увеличении массы боратного покрытия до 3 масс. %. Как это изменение структуры электролита влияет на электрофизические свойства изучаемого материала?

4. Как определяли количество лития в конечном продукте?

5. Для анализа и систематизации большого массива экспериментальных данных было бы полезно представление результатов для двух- и одностадийного получения NMC-111 в виде таблицы, позволяющей для сопоставления условий образования продуктов, типа топлива, фазового состава, температуры и скорости сгорания, характеристик и свойств).

6. Автор не привела ограничения методики ускоренных ресурсных испытаний (УРИ) образцов NMC-111 (методика приведена на стр.52-53 диссертации), что необходимо для оценки их влияния на достоверность результатов.

Текст диссертационной работы и автореферата хорошо структурированы, изложены ясно, хорошим языком.

В тексте диссертации замечен ряд технических опечаток и неточностей, например, на стр. 46, таблица 2.1, написано: никель (II) азотнокислый 6-водный, а рядом представлена формула $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; на стр. 67, таблица 3.2: погрешность для объема элементарной ячейки записана не вполне корректно.

Указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.

Разработанные в диссертационной работе принципы синтеза, сформулированные условия получения положительного электродного материала, полученные результаты электрохимических испытаний могут быть использованы для создания технологии NMC-111, а также для технологических процессов получения других материалов для положительных электродов ЛИА.

Заключение

Диссертационная работа Нефедовой К.В. «Синтез оксида литий-никель-марганец-кобальта для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в реакциях горения», представляет собой целостное исследование, в котором содержится решение важной проблемы – **разработке** научных принципов направленного синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с целью оптимизации условий и создания катодного материала для **литий-ионных аккумуляторов** на основе сложного оксида литий-никель-марганец-кобальта (NMC-111).

Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями на 18 марта 2023 г.), а её автор – Нефедова Ксения Валерьевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 — Химия твердого тела.

Отзыв обсуждался и был положительно оценен на заседании семинара Отдела химии и физики материалов Института химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол № 4 от 22 сентября 2023 г.) присутствовало 13 человек (категории научный персонал).

Председатель семинара

Отдела химии и физики материалов

Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, д.х.н.



Рябков Ю.И.

Рябков Юрий Иванович – доцент, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – «Физическая химия»), заведующий лабораторией керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

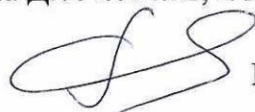
167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

+7(8212) 21-84-77

E-mail: ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Я, Рябков Юрий Иванович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д.004.004.01, и их дальнейшую обработку.

«25» сентября 2023 г.



Рябков Ю.И.

Полное наименование организации: Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН