

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **ШПАКА Арсенія Євгеновича «Фазовий склад оксидів систем Li – Mn – Co та Li – Mn – Ni і дослідження їх структурних та електрохімічних властивостей»**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження

Складні оксиди 3d-металів привертають увагу як каталізатори, магнітні матеріали та активні компоненти сучасних енергоперетворюючих систем. Зокрема, змішані оксиди літію та 3d-металів (в квазіпотрійних системах Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni) можуть використовуватися як катодні матеріали літій-іонних акумуляторів підвищеної ємності. Властивості таких матеріалів значною мірою залежать від умов синтезу, що зумовлено їх впливом на хімічний склад (включаючи катіонну та аніонну нестехіометрію), ступінь окиснення 3d-металів, морфологію порошків, тощо. Тому важливо встановити вплив умов отримання на *фазовий склад та структуру* оксидних матеріалів.

В літературі відомі дані про утворення стабільних фаз в оксидних системах Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni, але вони стосуються переважно однофазних зразків. Наукових праць, присвячених дослідженню та використанню багатофазних катодних матеріалів, небагато. В той же час синтез *багатофазних катодних матеріалів* можна здійснити в одну стадію, уникаючи зайвих технологічних операцій. Тому такі матеріали потенційно є цікавими, оскільки можуть бути основою для розробки дешевих катодних матеріалів.

Крім того, відомі методи синтезу порошків оксидних матеріалів систем Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni мають суттєві недоліки, зокрема, вимагають багаторазових циклів термообробки та гомогенізації (метод твердофазних реакцій), складного устаткування при малих кількостях продуктів (мікрохвильове спікання, газофазне осадження та розпилювальне сушіння), не забезпечують гомогенність продукту (сумісний розклад солей), тощо. Отже *важливо розробити метод синтезу*, який би дозволив точно контролювати катіонний склад оксидів, забезпечував високий вихід та гомогенність продуктів, але при цьому не потребував складного обладнання та був зручним у практичному використанні.

Зважаючи на наведені факти, дисертаційна робота Шпака А. Є. «Фазовий склад оксидів систем Li – Mn – Co та Li – Mn – Ni і дослідження їх структурних та електрохімічних властивостей», яка присвячена розробці методів синтезу та системному вивченню впливу загального катіонного складу оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni для всього діапазону хімічних складів на їх фазовий склад, основні структурні параметри, нестехіометричність та електрохімічні властивості, *є актуальною*.

Про актуальність дисертаційної роботи Шпака А.Є. свідчить також те, що вона виконувалась в рамках ряду науково-технічних договорів кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут": № 2991 "Нові матеріали сучасних енергоперетворюючих систем: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2006-2008, № 0106U006939); № 2229ф "Нанодисперсні оксиди металів: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2009-2011, № 0109U002343); "Синтез, модифікація та дослідження властивостей неорганічних наноматеріалів" (2014-2016, № 0113U008354).

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна

Аналіз дисертаційної роботи Шпака А.Є. показує, що розробки методів синтезу та вивченню фазовий склад, основні структурні параметри, нестехіометричність та електрохімічні властивості змішані оксиди літію та 3d-металів відзначається систематичністю, ґрунтовністю, власним баченням шляхів вирішення проблем.

Завдання, поставлені в роботі, ґрунтується на детальному аналізі літературних даних. Наукові положення і висновки відповідають змісту та структурі дисертаційної роботи, сформульовані логічно, послідовно, є аргументованими та змістовними.

Достовірність отриманих результатів базується на використанні широкого спектру фізико-хімічних методів дослідження: рентгенофазовий аналіз, термічний аналіз, кількісний хімічний аналіз на манган, кобальт, нікель, визначення окислювального еквіваленту для встановлення вмісту кисню, ЯМР-спектроскопія на ядрах ^7Li , потенціодинамічні та гальваностатичні електрохімічні вимірювання, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія та атомно-абсорбційний спектральний аналіз.

Ряд результатів отримані автором вперше, зокрема: (1) Розроблено новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni сумісним розкладом форміатів на повітрі за 800°C ; (2) Запропоновано новий спосіб синтезу надстехіометричних шпінелей літію-мангану, а саме шляхом піролізу перманганату літію в повітряній атмосфері; встановлено, що вони здатні до оборотного приєднання кисню без зміни типу структури; (3) Встановлено фазовий склад оксидів у системі Li-Mn-Co-(O₂) поза ділянками утворення гомогенних твердих розчинів заміщення; (4) показано, що суміші індивідуальних фаз LiCoO₂ з LiMn₂O₄, а також LiCoO₂ з LiMn_{1,6}Co_{0,4}O₄ є термодинамічно нестабільними за 800°C , встановлено ділянки співіснування "кобальтатних" LiMn_xCo_{1-x}O₂ та шпінельних фаз в даній області складів; (5) Отримано нові сполуки - шпінелі складу Li_{1+x}Mn_{1,6-1,6x}Co_{1,6x+0,4}O₄ ($0 \leq x \leq 0,2$) сумісним розкладом

форміатів; (6) Охарактеризовано електрохімічні властивості гетерогенних зразків оксидів Li-Mn-Co та індивідуальних шпінелей $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Крім того, *уточнено важливу інформацію* стосовно досліджуваних систем, а саме: (1) Граничний ступінь заміщення атомів мангану на кобальт або нікель у структурі LiMn_2O_4 ; (2) Граничний ступінь заміщення атомів кобальту на манган у структурі LiCoO_2 ; (3) Межі співіснування шпінельних $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, шаруватих $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$ фаз, а також мангнату (IV) та карбонату літію та кубічною $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ в оксидній системі Li-Mn-Ni.

3. Повнота викладу основних результатів дисертації у наукових фахових виданнях

Основні результати роботи опубліковано у 6 статтях у фахових виданнях та тезах 6 наукових доповідей. Публікації та автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст та результати дисертаційної роботи. Зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертації, а висновки, що наведені в дисертації та авторефераті, є цілком логічними.

Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаної літератури, який містить 206 позицій. Робота викладена на 151 сторінці, включає 74 рисунки і 11 таблиць, добре оформлена.

У «Вступі» сформульована актуальність, мета, наукова новизна та практичне значення роботи, наявна відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій в галузі неорганічної хімії.

У *першому розділі* за темою дисертаційного дослідження проведено аналіз літератури, узагальнено дані про основні типи оксидів: LiM_2O_4 зі шпінельною та LiMO_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) із шаруватою структурою. Особливу увагу приділено методам синтезу (як високотемпературному, так і методам "м'якої хімії"), фазовому складу та електрохімічним властивостям оксидів. Проаналізовано літературні відомості стосовно заміщення мангану на кобальт чи нікель у структурі шпінелі LiMn_2O_4 , а також кобальту чи нікелю на манган у структурі шаруватих LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Описано фазовий склад, структурні характеристики при зміні співвідношення Mn/M та докладно розглянуто їх електрохімічні властивості. Автор проаналізував 185 літературних першоджерела, переважно це публікації англійською, опубліковані після 2005 р. Огляд має аналітичний характер, обґрунтовує мету роботи та вибір методів дослідження.

У *другому розділі* наведено детально викладена методика синтезу, експериментального дослідження та інтерпретації і представлення результатів експериментальних даних.

У *третьому розділі* наведено результати дослідження стабільних фаз у псевдобінарній системі Li-Mn-(O₂). Встановлено, що при взаємодії на повітрі Li₂CO₃ та MnO₂ в залежності від співвідношення Li/Mn можуть утворюватись LiMn₂O₄ зі структурою шпінелі, Mn₂O₃, моноклінний Li₂MnO₃, карбонат літію, або їхні суміші. Зроблено спробу отримати надстехіометричні оксиди Li-Mn шляхом піролізу перманганату літію. Показано, що утворені надстехіометричні оксиди зі шпінельною структурою здатні до оборотного відщеплення кисню. Електрохімічні тестування підтверджують наведені вище результати.

У *четвертому розділі* наведено результати досліджень залежності фазового складу, вмісту кисню та електрохімічних властивостей змішаних оксидів літію-мангану-кобальту від загального хімічного складу. Автор встановив, що зразки LiMn_xCo_{2-x}O_n ($2 \geq x \geq 1,05$) є монофазними заміщеними шпінелями. Електрохімічні тестування оксидів LiMn_xCo_{2-x}O_n показали, що заміна до 20% атомів мангану на кобальт у структурі LiMn₂O₄ спричиняє збільшення питомої ємності матеріалу, а подальша — до її падіння. В інтервалі $1,0 \geq x \geq 0,6$ утворюється суміш двох фаз зі шпінельною структурою приблизного складу LiMn_{1,05}Co_{0,95}O₄ та Li_{1,11}Mn_{0,66}Co_{1,56}O₄ і близькими значеннями сталої ґратки. У межах складу LiMn_xCo_{2-x}O_n ($0,4 \geq x \geq 0$) утворюються дві фази: шпінельної та шаруватої зі структурою α-NaFeO₂.

Показано, що в системі LiMn_xCo_{1-x}O_n ($1 \geq x \geq 0$) можна отримати оксиди з шаруватою структурою LiCoO₂, де можна замістити до 15% атомів кобальту на манган без помітного порушення вихідної структури кобальтату літію. Одночасно з заміщенням кобальту на манган зростає вміст кисню, що свідчить про утворення катіондефіцитних структур. При підвищенні вмісту мангану разом з шаруватим LiMn_{0,15}Co_{0,85}O₂ утворюватимуться фази Li₂MnO₃ та шпінелі LiMn_{1,05}Co_{0,95}O₄. При подальшому підвищенні вмісту мангану суміш містить еквімолярні кількості шпінелі LiMn_yCo_{2-y}O₄ та Li₂MnO₃. Зміна загального складу суміші відбувається тільки за рахунок зміни складу шпінельної фази. Дослідження електрохімічних властивостей як індивідуальних оксидів, так і їхніх сумішей в перерізі LiMn_xCo_{1-x}O_n показують, що їх ємності суттєво менші, ніж незаміщеного LiCoO₂.

Методами рентгенофазового та елементного аналізу показано, що в перерізі LiMn₂O₄ - LiCoO₂ (Li_{1+x}Mn_{2-2x}Co_{2x}O_n) при $0,5 \geq x \geq 0,1$ співіснують фази катіондефіцитного заміщеного кобальтату LiMn_{0,15}Co_{0,85}O₂, шпінелі змінного складу LiMn_yCo_{2-y}O₄, та Li₂MnO₃. При зростанні вмісту кобальту відбувається збільшення ступеня заміщення мангану на кобальт у LiMn_yCo_{2-y}O₄ та підвищується вміст Li₂MnO₃ та LiMn_{0,15}Co_{0,85}O₂. В інтервалі складу Li_{1+x}Mn_{2-2x}Co_{2x}O_n $0,7 \geq x \geq 0,5$ склад шпінелі залишається сталим, а зміна загального складу суміші відбувається лише за рахунок зміни кількісного співвідношення її компонентів. При $x > 0,8$ в суміші не утворюється

фаза Li_2MnO_3 , при $x > 0,85$ – шпінельна фаза, тобто при $1,0 \geq x \geq 0,85$ є лише катіондефіцитні заміщені кобальтати. В перерізі $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4 - \text{LiCoO}_2$ ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$) утворюється монофазна шпінель, шаруваті заміщені кобальтати та домішки манганату літію. В сумішах системи $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$ електрохімічну активність виявляють як шаруваті фази заміщених кобальтатів, так і заміщених шпінелей. Для шпінелей в області гомогенності спостерігається зменшення питомої ємності в випадку збільшення вмісту кобальту.

У *n'ятому розділі* наведено результати досліджень залежності фазового складу та вмісту кисню від загального катіонного складу змішаних оксидів у псевдопотрійній системі $\text{Li-Mn-Ni-(O}_2)$. Показано утворення суміші твердих розчинів $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ зі структурою NaCl та карбонату літію. Автор показав, що отримання змішаних оксидів літію-нікелю або літію-нікелю-мангану доцільно проводити при температурі 800°C , оскільки саме за вказаної температури вміст літію у $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ є максимальним.

Рентгенофазовий та елементний аналіз показали, що $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$) має структуру прямої шпінелі, стала ґратки якої зменшується при зростанні вмісту нікелю. За межами гомогенності ($2,0 \geq x \geq 0,5$) утворюються фази шпінелі $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, карбонату літію та $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$. При заміщенні мангану на нікель у перерізі $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ ($0,5 > x \geq 0$) утворюється суміш карбонату літію та змішаного оксиду $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$, структура якого змінюється від шаруватої до кубічної.

Визначено залежність фазового складу оксидів, що відносяться до перерізу $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{NiO}_n$ ($\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$) від їх хімічного складу. У вказаному перерізі утворюються, залежно від значення x , фази: шпінелі LiMn_2O_4 при $x = 0$; суміші Li_2MnO_3 та заміщеної шпінелі $\text{Li}[\text{Mn,Ni}]_2\text{O}_4$ при $0,2 \geq x \geq 0,1$. При $0,4 \geq x \geq 0,3$ замість Li_2MnO_3 утворюються кубічний $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ та гексагональний заміщений манганат $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$, який є твердим розчином $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. У межах складу $1 \geq x \geq 0,5$ співіснують фази гексагонального $(\text{Li,Mn,Ni})_2\text{O}_2$ та карбонату літію.

4. Значущість висновків здобувача для науки і практики

Наукова новизна дисертаційної роботи. Автором роботи розроблено новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni сумісним піролізом формиатів відповідних металів на повітрі за 800°C . Показано, що в псевдоподвійній системі $\text{Li-Mn-(O}_2)$ при температурах, менших за 650°C , існують надстехіометричні шпінелі, які можна отримати розкладом перманганату літію. Визначено фазовий склад оксидів у системах $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($2 \geq x \geq 0$) та $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0$) для всього можливого діапазону складів. Визначено фазовий склад та нестехіометричність оксидів у системах $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($2 \geq x \geq 0$), $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$) та $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0$) у всьому можливому інтервалі складу.

Практичне значення одержаних результатів. Автором роботи розроблено новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni шляхом сумісного розкладу форміатів відповідних металів за 800°C в повітряній атмосфері. Запропоновано новий метод синтезу електрохімічно активних надстехіометричних шпінелей літію-мангану піролізом перманганату літію в інтервалі температур 300-600°C в повітряній атмосфері. Встановлені залежності між загальним катіонним та фазовим складом оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni є теоретичним підґрунтям для розробки нових катодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

5. Зауваження щодо змісту й оформлення

1. На рис. 3.9 (або рис. 2 автореферату) порівнюються дані, які отримані за різних умов: вміст кисню визначався після охолодження зразків до кімнатної температури, а стала гратки - безпосередньо при різних температурах. Проте пояснення, чим зумовлена можливість порівняння даних, які отримані за різних умов, в роботі відсутнє.
2. На стор. 60 експериментальні результати пропонується описувати як частковий перехід йонів літію в іншу катіонну підґратку зі зміною ступеню окиснення мангану при трансформації нормальної шпінелі AB_2O_4 до нестехіометричної шпінелі $Li_a[Li_{2-b}Mn_b]O_4$. Проте відсутні посилання на отримані автором експериментальні або на літературні дані, які доводять можливість в досліджуваних зразках лише такого переходу (оскільки є варіанти).
3. В літературному огляді автор зазначає, що “Суттєвий вплив а електрофізичні властивості матеріалу має морфологія частинок” (стор. 32). Проте дослідження мікроструктури наведені лише для однієї системи – $LiMn_xCo_{2-x}O_4$, хоча доцільним було б порівняти морфологію частинок, отриманих різними методами (наприклад, твердофазним методом та методом термічного розкладу, Розділ 3), та з різною природою катіонів (кобальту та нікелю, розділи 4, 5).
4. Відсутня інформація про похибки визначення оборотної ємності зразка, яку визначали з кривих гальваностатичного циклування (стор. 62). Незрозуміло, звідки отримано розрахункове значення, з яким автор порівнює експериментальні дані. Також відсутні дані про похибки визначення елементного складу методом енергодисперсійного аналізу (табл. 4.3, стор. 76), які б дали можливість рецензенту перевірити твердження про те, що “співвідношення Co/Mn у зразках відповідає номінальному” (стор. 75) і “запропонований метод синтезу дозволяє отримувати оксиди з наперед заданим співвідношенням катіонів в межах аналітичної похибки” (стор. 76).

5. В авторефераті, у порівнянні з текстом дисертаційної роботи, зустрічаються технічні помилки, зокрема, не узгоджуються величина мірної риски та вказаний масштаб на рис. 6 (стор. 8), підписи на рис. 13 менші за розміром ніж допустимі (стор. 12), не вказано можливий діапазон зміни величини n , що ускладнює розуміння формули (1) (стор. 5). Трапляються невдалі вирази: “вплив ... відіграють ...” (стор. 4), “It was shown structure changes ...” (стор. 21).

6. Загальна оцінка дисертаційної роботи

Зазначені зауваження носять принципового характеру і не перешкоджають загальній позитивній оцінці дисертаційної роботи А.Є. Шпака. Робота має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається використанням низки сучасних методів дослідження. У тексті відсутні випадки плагіату або текстових запозичень. Автореферат повністю відображає зміст дисертації, містить необхідні пункти стислого опису дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота Шпака Арсенія Євгеновича «Фазовий склад оксидів систем $Li - Mn - Co$ та $Li - Mn - Ni$ і дослідження їх структурних та електрохімічних властивостей» за обсягом експериментальних даних, науковою новизною, обґрунтованістю висновків та теоретичних узагальнень повністю відповідає вимогам п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, що висуваються до кандидатських дисертацій, а здобувач заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент - старший науковий співробітник
відділу хімії твердого тіла інституту загальної
та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник


В'юнов О.І.

Власноручний підпис В'юнова О.І. засвідчую
Вчений секретар Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, канд. хім. наук
14.06.2016 р.



Відгук надійшов у спеціалізовану
вчену раду Д26.218.01 15.06.2016 р.
Вчений секретар



Яремчук Г.Г.