

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Галагуза Вадима Анатолійовича

«Синтез нанокомпозитів LiFePO_4/C та фізико-хімічні властивості катодного матеріалу на їх основі»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність та мета роботи

Дисертаційна робота В.А. Галагуза присвячена вирішенню важливої фізико-хімічної проблеми – розробці ефективного методу синтезу нанорозмірного порошку літій-ферум(II)-фосфата (LiFePO_4 , LFP) як катодного матеріалу для літій-іонних акумуляторів. При цьому, процес синтезу повинен поєднувати високу якість одержуваного матеріалу та економічну доцільність обраного методу синтезу. Важливість і актуальність дослідження обумовлена тією роллю, яку саме цей електродний матеріал відіграє сьогодні в технології літій-іонних акумуляторів, забезпечуючи відносно високий розрядний струм, велику кількість циклів заряд-розряд та безпечність функціонування.

Робота виконана відповідно до планів наукових досліджень ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України: «Спрямований синтез в іонних розплавах при формуванні електропровідних структур нанокристалічних оксидів, фосфатів, карбідів (Mn, Fe, Sn, W)», номер держреєстрації № 0112U002295 (2012-2014), а також в рамках проекту «Розробка нових нанорозмірних матеріалів на основі кремнію і літійзалізофосфату та вивчення фізико-хімічних перетворень при їх зворотному літіюванні в якості електродів літій-іонних акумуляторів нового покоління» державної цільової програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки, номер держреєстрації № 0110UP04654.

Автор чітко сформулював мету роботи – встановити умови формування нанокристалів LiFePO_4 , їх композиту з провідним вуглецем LiFePO_4/C і визначити вплив різних факторів (природа реакційного середовища, склад прекурсорів і їх співвідношення, температурний режим, взаємодія з надвисокочастотним випромінюванням) на фізико-хімічні властивості і стабільність функціональних характеристик одержаного LiFePO_4/C як катодного матеріалу літій-іонних акумуляторів, а також окреслив коло задач, які необхідно було вирішити для досягнення поставленої мети.

Короткий аналіз дисертації

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (173 найменування) і викладена на 148 стор., містить 54 рисунка та 13 таблиць.

У вступі наведена загальна характеристика роботи з висвітленням актуальності вибраної теми, показано її зв'язок з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету та задачі дослідження, подано відомості про об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульовані наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, показаний особистий внесок здобувача, а також наведено дані про апробацію роботи, відомості про публікації.

Розділ 1 містить огляд літератури і оцінку стану проблеми за темою дисертаційної роботи. Відзначено велике значення літій-іонних акумуляторів в сучасних технологіях енергозбереження і зокрема важливість досліджень в галузі катодних матеріалів. Літій-ферум(II)-фосфат LiFePO_4 заслуговує на найбільшу увагу, адже є термічно стабільним, екологічно безпечним, доступним та відносно недорогим матеріалом. Серед недоліків цього матеріалу – низька електронна та іонна провідність. Одним з основних шляхів підвищення електронної провідності є покриття частинок LiFePO_4 електропровідною добавкою, наприклад, Карбоном. Основна роль вуглецевого покриття полягає у збільшенні поверхневої електронної провідності нанокристалів порошку, що при високих струмах дозволяє задіяти всю активну масу LiFePO_4 . Також вуглецеве покриття в процесі синтезу зменшує швидкість росту кристалів і запобігає агломерації частинок. Тому отримання нанорозмірних кристалів LiFePO_4 та якісного вуглецевого покриття – важлива актуальна задача. Огляд оснований на аналізі значного числа публікацій, викладений логічно (проте див. зауваження №2) і на його основі обґрунтовано вибір теми та задач дослідження.

У розділі 2 наведені дані про речовини та методи дослідження, що використовувались в роботі. Описано методики та обладнання, що застосовувались при проведенні синтезів, а також досліджень властивостей одержаних матеріалів, зокрема їх ємності при використанні як катодних матеріалів літій-іонних акумуляторів. Описано методики виготовлення композитних електродів та «гудзикових» макетів, а також методики їх випробування, що включали визначення електрохімічних параметрів макетів.

Викладений в розділі матеріал дає повне уявлення про використані методи і про достовірність результатів, одержаних автором в ході виконання роботи.

В розділі 3 дисертації описано синтез LFP в сольових розплавах. В якості реакційного середовища автором задіяно ряд сольових розплавів: LiCl-KCl, LiNO₃, KNO₃-LiNO₃, NH₄NO₃-LiNO₃, NaCl-KCl, NH₄NO₃-KNO₃ та CH₃COOK-Cd(CH₃COO)₂. Показано, що при використанні NH₄FePO₄·H₂O як прекурсору, у всіх розплавах, крім хлоридної евтектики LiCl-KCl, можливий синтез нанокристалічного LFP при 200 – 700 °С. У порівнянні з комерціалізованим твердофазним методом синтезу одержання нанопорошку LFP в сольових розплавах потребує значно меншого часу. Також синтез в сольових розплавах дозволяє отримати порошок з середнім розміром зерна 30-60 нм, в той час, як для твердофазного синтезу зазвичай отримуються порошки мікронного діаметру. Недоліком синтезу в середовищі розплаву є часткове окиснення Fe²⁺ до Fe³⁺, що особливо проявляється в нітратних розплавах.

В розділі 4 викладено опис методики синтезу композитного матеріалу LFP/C в рідкофазному середовищі холін хлорид-діетиленгліколь. Така система має суттєві переваги сольвотермального синтезу в діетиленгліколі, для якого характерні висока температура кипіння (~246 °С), здатність розчиняти полярні неорганічні солі, а також забезпечувати відновне реакційне середовище. Слід відмітити, що в цьому розділі також описаний синтез LFP в мікрохвильовій печі потужністю 1150 Вт як в рідкій, так і в твердій фазах. Синтез проводили в різних режимах мікрохвильового нагріву, де варіювалась потужність НВЧ випромінювання та час нагріву. Вперше показано ефективність вибору іонної рідини холін хлорид-діетиленгліколь як реакційного середовища та доцільність використання NH₄FePO₄·H₂O як базового прекурсору, що дозволяє організувати синтез за схемою простої обмінної реакції.

В розділі 5 акумульовано результати попередніх розділів і вивчено взаємодії різних прекурсорів Ферум (II) (сіль Мора, Ферум (II) оксалат, Ферум (II) глюконат) з солями літію і фосфатом амонію. Показано, що для всіх прекурсорів Феруму (II) має місце повільна реакція утворення нанокристалічного LFP, а зміна прекурсору Літію (ацетат чи карбонат) не впливає на хід взаємодії. При оптимальній температурі 245 °С реакція утворення LFP відбувається за 14 годин. У випадку використання солі Мора як прекурсору Феруму (II) отримано нанокристалічний LiFePO₄ без домішок.

Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій

Достовірність отриманих в роботі результатів та обґрунтованість наукових положень дисертації ґрунтується на достатній сукупності експериментальних даних, які одержані незалежними методами (XPS та електронна мікроскопія, Раман-спектроскопія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне циклювання, рентгенофазовий аналіз тощо) із застосуванням сучасних приладів, їх аналіз виконано в рамках загальноприйнятих наукових підходів і положень, висновки добре сформульовані і логічно витікають з одержаних результатів.

Повнота висвітлення основних результатів у фахових виданнях

Основні результати дисертації опубліковані в 6 статтях, з яких 2 входять до міжнародних наукометричних баз даних, а також в 6 тезах доповідей на наукових конференціях. Публікації повністю відображають основні результати досліджень та зміст дисертації.

Автореферат відображує зміст роботи, містить усі необхідні пункти опису основних положень дисертації. Наводиться достатньо детальний опис результатів дослідження. Висновки в дисертації та авторефераті тотожні.

Новизна, найбільш вагомі наукові результати та їх практичне значення

До основних наукових здобутків дисертаційної роботи слід віднести те, що вперше з використанням рідкофазного реакційного середовища (низькотемпературні розплави, суміш холін-хлориду з етиленгліколем) отримано LiFePO_4 одразу в кристалічній нанорозмірній формі і виключено необхідність в традиційній високотемпературній стадії кристалізації. Встановлено вплив ряду факторів (складу реакційного середовища, прекурсорів, температурного режиму, НВЧ-випромінювання) на фазовий склад, структуру, морфологію, швидкість дифузії іонів літію, електронну провідність і кулонівську ефективність композиту LiFePO_4/C та в результаті на його перспективність як катодного матеріалу літій-іонних акумуляторів. Слід зазначити, що цей матеріал є одним з найбільш перспективних в літій-іонній технології завдяки тривалому ресурсу циклювання, можливості досягнення відносно високих струмів розряду і створення безпечних умов експлуатації. Тому розробка нових методів його синтезу має важливе практичне значення, причому, істотне зниження температури синтезу та отримання нанорозмірних композитних порошків дозволяє в перспективі

зменшити собівартість процесу і одержати катодні матеріали більш високої якості.

Зауваження

1. В роботі досить багато неточних або суперечливих термінів, наприклад, акумулятор часто називають також «батарея» (що є калькою англійського терміну), процеси інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію називають в ряді місць «процес включення/екстрації», в списку позначень на стор .19 і в тексті дисертації рентгенівська фотоелектронна спектроскопія позначена як XPS або як EDX, та ін.
2. Огляд літератури (розділ 1) займає 38 сторінок, що виглядає занадто великим за обсягом у порівнянні з обсягом 5-ти наступних експериментальних розділів і висновків (67 стор.). На мій погляд, не доцільно було докладно обговорювати в огляді інші катодні матеріали, а можна було б дати просто таблицю їх характеристик в порівнянні з LFP.
3. При описі процесу сушки катодної маси (стор.68) автор вказує первинну сушку при 60 °С протягом 2-х годин і потім другу стадію сушки при 120 °С також протягом 2-х годин. Неясно, і в роботі не вказується, чи повністю при цьому видалявся висококиплячий (і електрохімічно активний!) розчинник NMP, який кипить при 202-204 °С.
4. При обговоренні причин, за якими в евтектиці LiCl-KCl, на відміну від розплаву нітрату літію, не відбувається утворення цільового продукту LFP (див., наприклад, стор.76), автор не обговорює можливість утворення стійких хлоридних комплексів Fe (II), що може перешкоджати цільовій реакції.
5. У роботі широко використовується рівняння Рендлса-Шевчика для обчислення коефіцієнта дифузії іонів літію в структурі катодного матеріалу (див. стор. 83-84, 97, 107, 112 і ін.). Однак при обчисленнях автор використовує видиму (геометричну) площу електрода (1 кв.см), тоді як реальна площа при використанні нанорозмірних частинок може досягати декількох квадратних метрів. Тому не дивна досить істотна відмінність (на 3-4 порядки) коефіцієнтів дифузії, обчислених за допомогою рівняння Рендлса-Шевчика і отриманих з даних

імпедансної спектроскопії (див., наприклад, табл.4.2 на стор.99). На жаль, ці відмінності в роботі не обговорюються.

6. Хотілося б побачити більш детальне зіставлення характеристик LFP як катодного матеріалу, отриманого в даній роботі, і комерційно доступних. Наприклад, аналогічний матеріал марки P2 компанії Phostech Lithium (Канада) демонструє ємність 160 мА.год/г і збереження цієї ємності при швидкості розряду 2С на рівні 145 мА.год/г і 125 мА.год/г при швидкості розряду 10С.

Зроблені зауваження не принижують значення роботи В.А. Галагуза. Дисертація «Синтез нанокомпозитів LiFePO₄/C та фізико-хімічні властивості катодного матеріалу на їх основі» є завершеним дослідженням, яке за актуальністю, науковою новизною, практичним значенням, обсягом та достовірністю експериментальних даних, що одержані на сучасному рівні, та їх інтерпретацією, повністю відповідає вимогам МОН України у п. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року за № 567 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а її автор – Галагуз Вадим Анатолійович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент


доктор хімічних наук

зав.відділом наноструктурних

вуглецевих матеріалів для акумулювання енергії

Інституту сорбції та проблем

ендоекології НАН України

 Ю.А. Малетін


28 лютого 2019 р.

Власноручний підпис Ю.А. Малетіна засвідчую:

Вчений секретар ІСПЕ НАН України

к.х.н.

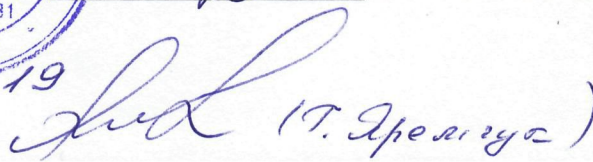




С.І. Мелешевич

Відгук надійшов: 28.02.19

Вчений секретар:

 (Т. Зрелігуз)