

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.

Розвиток науки і техніки безпосередньо пов'язаний з одержанням і використанням різноманітних матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями. Особливе значення в наш час мають змішані оксиди 3d-металів, які знаходять широке застосування як магнітні матеріали, каталізатори та активні компоненти для сучасних енергоперетворюючих систем. Такі оксидні матеріали часто отримують методами "м'якої хімії". При цьому актуальною стає задача вивчення впливу загального складу сполуки та умов отримання на структуру та фазовий склад продуктів, оскільки вони визначають фізико-хімічні характеристики матеріалу.

Зрозуміло, що це стосується і літійвмісних оксидів, що знайшли широке використання як катодні матеріали літій-іонних акумуляторів. Під час синтезу таких оксидів формування їхньої структури завершується при 750-800°C, але літературні дані про утворення стабільних фаз у системах Li-Mn-Co-(O₂) та Li-Mn-Ni-(O₂) за вказаних температур стосуються переважно монофазних твердих розчинів. Відомо небагато робіт, присвячених використанню багатофазних катодних матеріалів, синтез яких, як і монофазних твердих розчинів, можна здійснити в одну стадію, уникаючи зайвих технологічних операцій.

В зв'язку з цим актуальним є системне вивчення залежності фазового складу, характеру зміни основних структурних параметрів, нестехіометричності за киснем та електрохімічних властивостей як сумішей, так і індивідуальних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni від катіонного складу. Актуальною є також задача розробки методу синтезу, який дозволить швидко та з високим виходом

отримати потрібний продукт. Розробка нової методики синтезу покликана також полегшити процес отримання зразків з високим ступенем гомогенності та точно заданим катіонним співвідношенням, що необхідно для дослідження фазового складу оксидів.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи А.Є. Шпака свідчить, зокрема і той факт, що вона виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету НТУУ "КПІ": договір № 2991 "Нові матеріали сучасних енергоперетворюючих систем: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (2006-2008, № 0106U006939); договір № 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).

Головною метою дисертаційної роботи А. Є. Шпака було встановлення характеру стабільних фаз, визначення межі їх існування на концентраційних площинах псевдопотрійних систем Li-Mn-Co-O₂ та Li-Mn-Ni-O₂ та дослідження їх основних структурних та електрохімічних характеристик.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання: дослідити фазоутворення у псевдобінарній системі Li-Mn-O₂; розробити метод синтезу та отримати зразки оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni з форміатів відповідних металів і дослідити фазовий склад, нестехіометричність та електрохімічні властивості оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni.

Під час виконання дослідження використано комплекс фізико-хімічних методів: рентгенофазовий аналіз, ЯМР-спектроскопія на ядрах ⁷Li, потенціодинамічні та гальваностатичні електрохімічні вимірювання, термічний аналіз, кількісний хімічний аналіз на манган, кобальт, нікель, визначення окислювального еквіваленту для встановлення вмісту кисню, скануючу електронну мікроскопію, енергодисперсійну спектроскопію та атомно-

абсорбційний спектральний аналіз для встановлення складу отриманих оксидів.

Наукова новизна дисертації А. Є. Шпака визначається тим, що автором розроблено новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni сумісним розкладом форміатів. Показано, що в псевдоподвійній системі Li-Mn-(O₂) 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 результатів одержаних А. Є. Шпака полягає в тому, що ним запропоновано новий спосіб синтезу електрохімічно активних зверхстехіометричних шпінелей літію-мангану шляхом піролізу перманганату літію в інтервалі температур 300-600°C в повітряній атмосфері. Знайдено новий метод синтезу змішаних оксидів Li-Mn-Co та Li-Mn-Ni шляхом сумісного розкладу форміатів вказаних металів за 800°C в повітряній атмосфері. Виявлені залежності між фазовим та загальним хімічним складом оксидів у псевдопотрійних системах Li-Mn-Co-(O₂) та Li-Mn-Ni-(O₂) є теоретичним підґрунтям для розробки нових катодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

Коротко розглянемо дисертаційну роботу А. Є. Шпака.

Дисертаційна робота Шпака Арсенія Євгеновича «Фазовий склад оксидів систем Li – Mn – Co та Li – Mn – Ni і дослідження їх структурних та електрохімічних властивостей» має традиційну структуру. Вона складається з вступу, п'яти розділів, висновків і списку цитованої літератури, який містить 206 найменувань. Робота гарно оформлена. Вона викладена на 151 сторінці, включає 74 рисунки і 11 таблиць.

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

У **першому розділі** проаналізовано літературні відомості за темою дисертаційного дослідження, узагальнено дані про основні типи оксидів: шпінелі LiM_2O_4 та LiMO_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) із шаруватою структурою. Особливу увагу приділено електрохімічній поведінці оксидів і фазовому складу та методам синтезу, які умовно поділяють на дві категорії: методи "м'якої хімії" (гідротермальний, іонообмінний) та методи високотемпературного синтезу.

Проведено аналіз літератури стосовно заміщення кобальту чи нікелю на манган у структурі шаруватих LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$). Описано фазовий склад, структурні характеристики при зміні співвідношення $(\text{Co}, \text{Ni})/\text{Mn}$ та докладно вивчено їх електрохімічні властивості.

Автор проаналізував 185 літературних першоджерела. Важливо відмітити, що в основному – це закордонні публікації англійською мовою, опубліковані після 2005 року. Огляд має аналітичний характер і дозволяє автору обґрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

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

У **третьому розділі** наведено результати дослідження стабільних фаз у псевдобінарній системі $\text{Li-Mn-(O}_2)$ і зроблено спробу отримати нестехіометричні оксиди Li-Mn шляхом піролізу перманганату літію. Автором встановлено, що при взаємодії на повітрі Li_2CO_3 та MnO_2 в залежності від співвідношення Li/Mn можуть утворюватись або суміш LiMn_2O_4 зі структурою шпінелі та Mn_2O_3 , або LiMn_2O_4 та моноклінний Li_2MnO_3 , або Li_2MnO_3 та надлишковий карбонат літію.

Електрохімічні випробування підтверджують наведені вище результати.

Четвертий розділ дисертації найважливіший в роботі А. Є. Шпака. В ньому

наведено результати досліджень залежності фазового складу, вмісту кисню та електрохімічних властивостей змішаних оксидів літію-мангану-кобальту від загального хімічного складу. Автор встановив, що зразки $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($2 \geq x \geq 1,05$) являють собою монофазні заміщені шпінелі

Показано, що в інтервалі складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($1,0 \geq x \geq 0,6$) утворюється суміш двох фаз зі шпінельною структурою приблизного складу $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ та $\text{Li}_{1,11}\text{Mn}_{0,66}\text{Co}_{1,56}\text{O}_4$ і близькими значеннями сталої ґратки, причому зміна загального складу оксидної суміші відбувається за рахунок зміни кількісного співвідношення вищезгаданих двох шпінелей. У межах складу $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ ($0,4 \geq x \geq 0$) утворюються дві фази: шпінельної та шаруватої зі структурою $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Дослідження електрохімічної поведінки оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_n$ показують, що заміна до 20% атомів мангану на кобальт у структурі LiMn_2O_4 спричиняє збільшення питомої ємності матеріалу, а подальша — до її падіння.

Показано, що в системі $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ ($1 \geq x \geq 0$) можна отримати оксиди з шаруватою структурою LiCoO_2 , де частина атомів кобальту заміщена на манган, причому граничний склад таких твердих розчинів відповідає формулі $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$. Одночасно з заміщенням кобальту на манган зростає вміст кисню, що свідчить про утворення катіондефіцитних структур. В разі підвищення вмісту мангану утворюватимуться фази шаруватого $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$, шпінелі $\text{LiMn}_{1,05}\text{Co}_{0,95}\text{O}_4$ та Li_2MnO_3 .

У випадку подальшого підвищення вмісту мангану суміш міститиме еквімолярні кількості Li_2MnO_3 та шпінелі $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$. Зміна загального складу суміші відбувається тільки за рахунок зміни складу шпінелі.

Дослідження електрохімічних властивостей оксидів $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_n$ показують, що їх ємності суттєво менші, ніж для незаміщеного LiCoO_2 .

Методами рентгенофазового та елементного аналізу було показано, що в системі $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiCoO}_2$ ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$) при $0,5 \geq x \geq 0,1$ співіснують фази шпінелі змінного складу $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$, Li_2MnO_3 та катіондефіцитного

заміщеного кобальтату $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$. При зростанні вмісту кобальту відбувається збільшення ступеня заміщення мангану на кобальт у $\text{LiMn}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$ та підвищується вміст Li_2MnO_3 та $\text{LiMn}_{0,15}\text{Co}_{0,85}\text{O}_2$.

В інтервалі складу $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{O}_n$ $0,7 \geq x \geq 0,5$ склад шпінелі залишається сталим, і зміна загального складу суміші відбувається лише за рахунок зміни кількісного співвідношення її компонентів. При $x = 0,8$ Li_2MnO_3 , а при $x = 0,85$ шпінельна фаза вже відсутня в суміші, і при $1,0 \geq x \geq 0,85$ утворюються катіондефіцитні заміщені кобальтати.

В перерізі $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4 - \text{LiCoO}_2$ ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1,6-1,6x}\text{Co}_{1,6x+0,4}\text{O}_n$) автор відмічає утворення монофазної шпінелі.

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 з області гомогенності спостерігається зменшення питомої ємності в разі збільшення вмісту кобальту

Таким чином, в псевдопотрійній системі Li-Mn-Co утворюються два типи твердих розчинів заміщення: перший – манганзаміщені кобальтати на основі LiCoO_2 та кобальтзаміщені шпінелі, похідні від LiMn_2O_4 . В разі виходу складу системи за межі гомогенності утворюватимуться їхні суміші, до складу яких входить манганат (IV) літію.

П'ятий розділ містить результати досліджень залежності фазового складу змішаних оксидів літію-мангану-нікелю. Показано утворення суміші карбонату літію та твердих розчинів $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ зі структурою NaCl. Автор показав, що отримання змішаних оксидів літію-нікелю або літію-нікелю-мангану доцільно проводити при температурі 800°C .

Рентгенофазовий та елементний аналіз показали, що структура $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_n$ ($0,5 \geq x \geq 0$) відповідає структурі прямої шпінелі, зменшення сталої ґратки якої відбувається під час зростання вмісту нікелю.

Одночасно зі шпінельною фазою утворюється і кубічний NiO, домішки якого виявляються на рентгенограмах, починаючи з $x = 0,45$. В разі виходу

складу системи за межі гомогенності ($2,0 \geq x \geq 0,5$) утворюватимуться фази шпінелі $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, карбонату літію та $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}$.

А. Є. Шпак в роботі показав, що при заміщенні мангану на нікель у структурі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ ($0,5 \geq x \geq 0$ утворюється (за винятком випадку, коли $x = 0,5$) суміш карбонату літію, кількість якого збільшується при зростанні вмісту нікелю, та змішаного оксиду $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ з шаруватою будовою.

Результати елементного аналізу показують, що завдяки частковому окисненню нікелю до тривалентного стану та близьким значенням параметрів ґраток $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$, LiNiO_2 та NiO утворені оксидні фази слід розглядати як тверді розчини вищевказаних трьох компонентів.

Визначено залежність фазового складу системи $\text{Li}_{1+3x}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_n$ від її хімічного складу утворюються, залежно від значення x фази: шпінелі LiMn_2O_4 при $x = 0$; суміш Li_2MnO_3 та заміщеної шпінелі $\text{Li}[\text{Mn},\text{Ni}]_2\text{O}_4$ 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 $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$, 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 $(\text{Li},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_2$ та Li_2CO_3 .

Встановлено, що в псевдопотрійній системі $\text{Li-Mn-Ni-(O}_2)$ утворюються два типи твердих розчинів. Перший – тверді розчини всередині трикутника $\text{LiNiO}_2 - \text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2 - \text{NiO}$. Вони утворюються при заміщенні атомів мангану на нікель в структурі $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. Другий тип – це шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$, де частина атомів нікелю замінює атоми Mn у LiMn_2O_4 . Разом з фазами цих оксидів у сумішах можуть утворюватись карбонат літію та змішаний оксид літію-нікелю.

При всіх позитивних враженнях від роботи, до неї можна зробити такі зауваження:

1. Незрозуміло, нащо «попередньо прожарювати Li_2CO_3 », переводити його в розчин, додавати «наважки розчинів» і одержати остаточний «об'єм

утвореного розчину становить 500 мл.» (стор. 46-47).

2. Бажано б було подати рис.3.1.а та рис.3.1.б. на одному рисунку, що дозволило б краще порівнювати результати.

3. Коли автор надає «реакції, яким би відповідали експериментальні дані» (стор. 56), то він пропонує тільки схеми протікання процесів.

4. При нагріванні сумішей, які містять сполуки літію, він може взаємодіяти з алундовим тиглем, утворюючи алюмінати. Як перевірялось відсутність такої взаємодії?

5. Якими методами визначали ступені окиснення мангану та кобальту в сполуках?

6. Як пояснити мінімум окиснену при $x=0,6$ «в зразках оксидної системи $Li_{1+x}Mn_{2-2x}Co_{2x}O_n$ » (рис. 4.31)?

7. Кількість висновків досить велика, а висновок 5 можна було б опустити, оскільки він є констатацією факту.

Оцінюючи дисертаційну роботу А. Є. Шпака в цілому, слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних хімічних і фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення повністю обґрунтовані. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображено в 12 опублікованих працях, в тому числі в 6 статтях у фахових виданнях і 6 тезах наукових доповідей. Публікації та автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

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 та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної

науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.), що висувалось до кандидатських дисертацій і свідчить про наукову зрілість автора та вміння самостійно вирішувати актуальні проблеми у галузі неорганічної хімії, а її автор А. Є. Шняк заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент -

професор кафедри неорганічної
хімії Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор



С.А. Педілько

Підпис засвідчує
ПІЧЕННЯ СЕКРЕТАР НАЧ
КАРАУЛЬНА Н.В.
13.06.2015р.

