

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.148.01  
(Д 003.044.01), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТА ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(МИНОБРНАУКИ РОССИИ), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 22 декабря 2021 г. № 8

О присуждении Косовой Нине Васильевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов» по специальности «1.4.15. Химия твердого тела» принята к защите 15 сентября 2021 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.1.148.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), Минобрнауки России (630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18), Приказом Рособнадзора № 1925-292 от 08.09.2009.

Соискатель Косова Нина Васильевна, 30 декабря 1953 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Физико-химические основы металлотермического восстановления галогенидов хрома» защитила в 1988 году в диссертационном совете при Институте электрохимии Уральского отделения АН СССР, работает в должности ведущего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) (Минобрнауки России).

Диссертация выполнена в группе материалов для металл-ионных

аккумуляторов ИХТТМ СО РАН (Минобрнауки России).

Официальные оппоненты:

Ярославцев Андрей Борисович, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Российской академии наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), заведующий лабораторией ионики функциональных материалов;

Анимица Ирина Евгеньевна, доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), профессор кафедры физической и неорганической химии;

Иванищев Александр Викторович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского» (г. Саратов), профессор кафедры физической химии

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» Российской академии наук, г. Санкт-Петербург – в своем положительном отзыве, подписанном Тимоновым Александром Михайловичем, доктором химических наук, профессором, ведущим научным сотрудником лаборатории новых функциональных материалов для химических источников тока, указала, что диссертационная работа Косовой Н.В. является завершенной научно-исследовательской работой, в которой содержится решение крупной проблемы разработки и применения метода механической активации исходных веществ для получения наноразмерных электроактивных материалов источников тока.

Соискатель имеет 330 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации за период 2012-2021 гг. опубликовано 30 работ в научных изданиях первого и второго квартилей, индексируемых международными базами данных. В диссертации, оформленной в виде научного доклада,

отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ – 305 печатных страниц (авторский вклад – 250 страниц).

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Kosova, N.V. Theoretical and experimental study of reversible intercalation of Li ions in the Jarosite  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  structure / N.V. Kosova, A.A. Shindrov, A.V. Kabanov // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 359. – Article number 136950 (P. 1-10). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136950>. – Q1.
2. Kosova, N.V. Electrochemical and chemical  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ion exchange in Na-based cathode materials:  $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  / N.V. Kosova, D.O. Rezepova, S.A. Petrov, A.B. Slobodyuk // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164. – P. A6192-6200. <https://doi.org/10.1149/2.0301701jes>. – Q1.
3. Freire, M. A new active Li-Mn-O compound for high energy density Li-ion batteries / M. Freire, N.V. Kosova, C. Jordy, D. Chateigner, O.I. Lebedev, A. Maignan, V. Pralong // *Nature Materials*. – 2016. – V. 15. – P. 173-178. <https://doi.org/10.1038/NMAT4479>. – Q1.
4. Kosova, N.V. Effect of Fe substitution on the structure and electrochemistry of  $\text{LiCoPO}_4$  prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction / N.V. Kosova, O.A. Podgornova, E.T. Devyatkina, V.R. Podugolnikov, S.A. Petrov // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 20697-20705. <https://doi.org/10.1039/c4ta04221b>. – Q1.
5. Kosova, N.V. Submicron  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  solid solutions prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction: The structure and properties / N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk, S.A. Petrov // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 59. – P. 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.082>. – Q1.

На диссертацию поступило 14 положительных отзывов. Во всех отзывах отмечается актуальность темы, новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. Замечания в отзыве начальника

отделения материалов и технологий для накопления и преобразования энергии АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (г. Москва), д.х.н., доцента Ананьева М.В.: 1) Чем обусловлен выбор анода? Можно ли ожидать синергизма в используемых подходах по механохимической активации при работе не только с катодами, но и с анодами? Какие стратегии инженерии материалов наиболее перспективны? 2) Возможно ли использование разработанных катодных материалов в полностью твердофазных литий-ионных ячейках? 3) Какова причина обратимого превращения из кристаллического в аморфное состояние в процессе циклирования? Какое влияние оказывает этот процесс на долговечность катодных материалов? 4) Насколько корректна терминология гомо- и гетеровалентное замещение? 5) В докладе встречаются неудачные выражения; сбита нумерация разделов. Замечания в отзыве проректора по научной работе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург), д.х.н., профессора Гарабаджиу А.В. и зав. кафедрой технологии электрохимических производств, к.т.н., доцента Агафонова Д.В.: 1) Как объяснить высочайшую циклируемость  $\text{LiFePO}_4$ , обладающего низкой электронной и ионной проводимостью? 2) Непонятно, как структурная устойчивость обеспечивает пожаробезопасность, например, при коротком замыкании. 3) Непонятно, проводилась ли оптимизация процессов синтеза. Замечание в отзыве профессора, зав. кафедрой электрохимии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный университет» (г. Санкт-Петербург), д.х.н., доцента Кондратьева В.В.: 1) Какова полнота выхода однофазного целевого продукта при использовании метода твердофазного синтеза? Замечания в отзыве главного научного сотрудника Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), чл.-корр. РАН, д.х.н. Бамбурова В.Г. и зам. директора, к.х.н. Леонидова И.А.: 1) Рассматривались ли пары  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  или  $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{5+}$ ? 2) Можно ли выявить основную причину значительного повышения электропроводности  $\text{LiMPO}_4$ ?

Замечания в отзыве зав. лабораторией твердооксидных топливных элементов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), д.х.н. Бронина Д.И.: 1) Что такое индуктивный эффект? 2) Каков физический смысл выражения «каналы миграции являются вероятностными»? Замечания в отзыве зав. отделом электрохимической энергетики Уфимского Института химии РАН (г. Уфа), д.х.н., профессора Колосницына В.С.: отсутствуют сведения о составе электродов и электролитов в электрохимических ячейках, не представлены характеристики литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов с электродами на основе синтезированных материалов. Замечания в отзыве профессора ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» (г. Киров), д.х.н., профессора Хитрина С.В. и старшего научного сотрудника центра компетенций «Полимерные материалы», к.х.н. Строевой А.Ю.: 1) В уравнении реакции (1) не учитывается образование  $\text{CO}_2$ . 2) Насколько корректно сравнивать процессы синтеза материалов, не являющихся структурными аналогами? 3) На чем основано предположение об обратимости превращения в аморфное состояние? Как влияет процесс аморфизации на электрохимические характеристики? Замечания в отзыве главного научного сотрудника Института химии ДВО РАН (г. Владивосток), д.х.н. Кавуна В.Я.: 1) Из текста следует, что потенциалы  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  должны сближаться, а на рисунке они изменяются симбатно; 2) из текста следует, что компенсация заряда происходит за счет образования вакансий, а из уравнений - что литий переходит в междоузлия. Замечания и вопросы в отзыве профессора Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), д.х.н., доцента Бурашниковой М.М. и зав. кафедрой физической химии, д.х.н., профессора Казаринова И.А.: 1) Что оказывает более существенное влияние на пористую структуру электродов - механическая активация или углеродный прекурсор? 2) Чем объясняется уменьшение размера частиц у образца с углеродной добавкой? 3) Какой материал использовался в качестве углеродной добавки? Какой размер частиц

углеродной добавки? Как подтверждено, что мезопоры заполнены углеродом? 4) Как контролировалось отношение Na и Li в твердом материале? Замечания в отзыве зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета (г. Самара), д.х.н., профессора Блатова В.А.: Связано ли то, что для натрийсодержащих матриц в обратимой интеркаляции принимают участие не все ионы натрия, с кристаллической структурой матрицы, и можно ли на основании структуры прогнозировать особенности интеркаляции? Замечание в отзыве директора Центра энергетики и науки о новых материалах университета Назарбаева (г. Нур-Султан, Казахстан), д.т.н., профессора Бакенова Ж.Б.: в докладе не приводятся сравнительные исследования электрохимических свойств композитов, полученных методом МА, с образцами, синтезированными другими методами. Замечания в отзыве зав. лабораторией «Технологии электрохимических производств» Казахского национального университета им. аль-Фараби (Алматы, Казахстан), д.х.н., профессора Курбатова А.П.: 1) Более протяженная область образования твердых растворов для железофосфата лития может быть связана с тем, что плотность тока интеркаляции на поверхности каждой частицы будет гораздо меньше для случаев более мелких частиц. 2) Не совсем понятна фраза, что в электрохимической реакции принимают участие преимущественно ионы лития с поверхности частиц. Замечания и вопросы в отзыве руководителя отдела технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН (г. Апатиты), д.х.н., доцента Калинкина А.М. и зав. лабораторией химии и технологии редкоземельного сырья, д.т.н., доцента Иваненко В.И.: 1) Как влияют на протекание изученных механохимических процессов параметры механоактивации? Какой режим механоактивации рекомендуется? 2) Каков был уровень загрязнения продуктов активации железом за счет самоистирания шаров и барабана, и насколько он влияет на электрохимические характеристики полученных материалов? 3) На

основании чего сделано заключение о вхождении углерода в поры электродного материала при создании композита электродный материал/углерод? Замечание в отзыве начальника конструкторско-технологического отдела ООО «РЭНЕРА» (АО «ТВЭЛ/ТК «Росатом») (г. Москва), д.т.н., профессора Чудинова Е.А.: при оформлении диссертационной работы не всегда соблюдались требования ГОСТ Р 7.011-2011.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и наличием трудов оппонентов в сфере исследований диссертационной работы; широкой известностью ведущей организации своими исследованиями в области химии твердого тела и материаловедения.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

разработан твердофазный синтез на основе механически стимулированных быстропротекающих химических реакций (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, реакций присоединения) в качестве эффективного подхода для получения катодных материалов в наноструктурированном состоянии;

прямым механохимическим синтезом получено новое соединение  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  со структурой каменной соли, которое характеризуется самой высокой удельной емкостью среди известных соединений марганца за счет многоэлектронных окислительно-восстановительных реакций;

предложено использование метода механической активации для создания композиционных материалов на основе двух активных составляющих ( $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) с целью улучшения их мощностных характеристик и структурной устойчивости при циклировании;

предложено использование метода механической активации для создания катодных материалов с пористой структурой, что повышает площадь

контакта электрода с электролитом и ускоряет процессы обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов;

показано, что уменьшение размера частиц твердых растворов  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  и  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ , синтезированных с применением механической активации, до 200 нм приводит к значительному уширению областей образования твердых растворов при циклировании;

определены условия синтеза с применением механической активации и проведены сравнительные структурные и электрохимические исследования ряда натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных соединений ( $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ ,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ ). Показано, что наиболее перспективным из них является  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ;

на примере большого числа исследованных натрийсодержащих катодных материалов предложено использовать их в качестве матриц для интеркаляции ионов лития; установлено, что образующиеся смешанные натрий-литиевые соединения сохраняют структуру исходных соединений и обладают улучшенными мощностными характеристиками и устойчивостью при циклировании.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

показана возможность использования метода механической активации для создания наноструктурированных, композиционных и пористых катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов;

установлено изменение механизма обратимой интеркаляции ионов лития с двухфазного на более предпочтительный однофазный для ряда наноструктурированных катодных материалов, полученных с применением механической активации;

показана возможность создания новых смешанных натрий-литийсодержащих катодных материалов путем электрохимического натрий-литиевого ионного обмена;



с использованием расчетных методов установлено наличие различных каналов диффузии ионов щелочных металлов в натрийсодержащих полианионных соединениях в зависимости от их состава и структуры; применительно к проблематике диссертации эффективно использован комплекс экспериментальных методов исследования кристаллической и локальной структуры, морфологии и поверхности с привлечением современных физико-химических методов, включая РФА, СЭМ, ПЭМ, ЯГР, ИК, КР, ЯМР, РФЭС и других, а также электрохимических методов, в том числе, спектроскопии электрохимического импеданса, циклической хронопотенциометрии и вольтамперометрии, гальваностатического прерывистого титрования.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: разработаны и предложены к внедрению** механохимические технологии производства ряда материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила: результаты получены** на сертифицированном оборудовании с использованием комплекса современных методов исследования; показана их воспроизводимость и согласованность с литературными данными в независимых источниках по данной тематике; выводы подкреплены результатами теоретических расчетов, которые проводились с использованием современного вычислительного оборудования и программного обеспечения.

**Личный вклад соискателя состоит в:** постановке целей и задач исследований, планировании экспериментов, анализе полученных данных, обработке и обобщении результатов, установлении закономерностей, формулировке выводов и подготовке рукописей публикаций.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: 1) в диссертации не прослеживается объединяющей канвы, обобщающей полученные результаты; 2) на дифрактограммах  $\text{LiFePO}_4$ ,

допированного ионами ванадия и титана, присутствуют рефлексы двух фаз  $\text{LiFePO}_4$  и  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  или  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , поэтому не ясно, реализуется ли процесс допирования; 3) в докладе не в полной мере охарактеризованы особенности пористой структуры катодных материалов, полученных с помощью механохимического метода.

Соискатель Косова Н.В. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию: 1) Работа посвящена разработке механохимически стимулированного синтеза наноструктурированных катодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов, что отражено в названии диссертации. Это является той канвой, которая объединяет все изложенные данные, включая разработку наиболее эффективных реакций, а также использование механической активации для создания композиционных и пористых материалов. 2) Согласно теоретическим расчетам,  $\text{LiFePO}_4$  является толерантным к алиовалентному замещению. Экспериментально установлено, что замещение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  составляет 3-7%. Один набор рефлексов на дифрактограммах относится к твердым растворам  $\text{LiFe}_{1-y}\text{V}_y\text{PO}_4$  и  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{PO}_4$  с измененными параметрами решетки, второй - к фазам  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . 3) Работы по использованию механической активации для создания пористых катодных материалов проведены впервые в мире, в рамках гранта РФФИ. Для изучения пористости были использованы методы эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии. Результаты в полной мере изложены в нескольких статьях, опубликованных в журналах первого и второго кварталей и приведенных в диссертации.

На заседании 22 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение: за решение крупной научной проблемы, имеющей важное значение для развития научных основ новой, механохимической технологии получения катодных материалов для использования в производстве высокоэффективных металл-ионных аккумуляторов, присудить Косовой Н.В. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 16 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15, против – 1.

Председатель диссертационного совета

академик РАН



Ляхов Николай Захарович

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

24.12.2021



Шахтшнейдер Татьяна Петровна