

## ОТЗЫВ

на диссертационную работу Косовой Нины Васильевны на тему «Механохимически стимулированный синтез наноструктурных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов», оформленную в виде научного доклада и представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела

**Актуальность темы диссертации.** Диссертационная работа Косовой Нины Васильевны посвящена разработке методологии механохимического синтеза перспективных наноструктурных катодных материалов на основе полианионных соединений для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Расширение спектра практических приложений литий-ионных аккумуляторов требует дальнейшего увеличения их емкостных и мощностных характеристик (работоспособности при высоких скоростях заряда и разряда), снижения скорости деградации при циклировании и хранении.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию катодных материалов с каркасной структурой на основе полианионных соединений лития и переходных металлов. Такие соединения вызывают интерес исследователей благодаря своей структурной устойчивости при циклировании, обеспечивающей пожаробезопасность и стабильность работы аккумулятора при многочисленных циклах заряда/разряда, а также высокому рабочему напряжению.

Для регулирования рабочего напряжения разработка новых составов ведется с применением «катионной» и «анионной» инженерии с использованием в составе соединения нескольких катионов и анионов, соответственно. Синтез композиционных материалов на основе двух активных катодных составляющих позволяет повысить емкость при высоких скоростях, достигнуть структурной устойчивости активного материала и снизить его стоимость. Повышение электропроводности таких материалов может быть достигнуто их допированием, поверхностным модифицированием и наноразмерностью.

В настоящее время остро встает вопрос о замене литий-ионных электрохимических систем на натрий-ионные, что позволит избежать проблем, связанных с дефицитом лития и его высокой стоимостью. Поэтому поиск новых натрийсодержащих катодных материалов с удельной энергией, сравнимой с литийсодержащими материалами, является актуальным направлением в области технологий, которые придут на смену ЛИА.

Решение такой сложной комплексной научно-технической проблемы требует, во-первых, разработки методологии создания перспективных наноструктурных композитных катодных материалов, во-вторых, важным аспектом деятельности в этом направлении является дальнейшее развитие энерго- и экоэффективного твердофазного метода механической активации с применением высоконапряженных планетарных мельниц.

В связи с этим, тема диссертационной работы Н. В. Косовой является **актуальной** для развития фундаментальных представлений, необходимых при решении комплексной проблемы по созданию методологии механохимического синтеза перспективных катодных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

Актуальность темы диссертации подтверждается также поддержкой исследования грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), в которых руководителем являлась Косова Н.В.: Грант РФФИ №14-03-01082 «Исследование доминирующих факторов в процессах электрохимической интеркаляции лития в катодные материалы со структурой оливина» (2014-2016 гг.); Грант РФФИ №18-43-540022 «Исследование и разработка новых натрий-ионных электрохимических систем на основе оптимизированного катодного материала  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  с натриевыми анодными материалами и апротонными электролитами» (2018-2020 гг.); Грант РФФИ №19-03-00746 «Фундаментальные аспекты влияния механохимической обработки на пористую структуру катодных материалов и их электрохимические характеристики» (2019-2021 гг.); Грант РФФИ №19-33-90203 «Смешанно-анионные железо-натрий содержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов» (2019-2021 гг.); Грант РНФ № 21-73-20064 «От локальной структуры к дизайну современных наноструктурированных электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов» (2021-2024 гг.).

#### **Научная новизна работы.**

1. Показана возможность получения наноструктурированных катодных материалов механохимически стимулированным твердофазным синтезом с использованием высоконапряженных механохимических активаторов. Проведено систематическое исследование влияния природы исходных реагентов и условий механической активации на эффективность синтеза катодных материалов. Предложен ряд быстропротекающих химических реакций с использованием механической активации (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, реакций присоединения), способствующих повышению энергоэффективности процесса и чистоты получаемых продуктов.

2. Впервые прямым механохимическим синтезом получено новое соединение состава  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  со структурой каменной соли, обладающее самой высокой удельной емкостью среди известных соединений марганца за счет участия многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов.

3. Впервые показано, что уменьшение размеров 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 100-200 нм приводит к сильному уширению областей образования твердых растворов на начальной и конечной области циклирования вплоть до полного изменения механизма интеркаляции с двухфазного на однофазный ( $\text{LiCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$ ).

4. Предложено использование метода механической активации для создания новых композиционных катодных 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, а также понижения стоимости.

5. Впервые 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.

6. Определены оптимальные условия синтеза с применением механической активации и проведены сравнительные структурные и электрохимические исследования 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  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

7. Впервые 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 и практическая значимость работы.**

Теоретическая значимость работы заключается в расширении фундаментальных знаний об особенностях структуры и электрохимических свойствах наноструктурированных катодных материалов, полученных с применением механической активации, о механизмах обратимой интеркаляции ионов лития, а также о предпочтительных механохимических реакциях их получения.

Практическая значимость: результаты исследований вносят вклад в область прикладной механохимии как метода получения различных наноструктурированных катодных материалов для ЛИА и НИА с использованием быстропротекающих реакций.

Разработанные подходы легли в основу создания механохимических технологий производства различных катодных материалов на предприятиях г. Новосибирска; компаний SAFT (Франция) и UMICORE (Бельгия); компании EVONIC (Германия).

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных методов анализа состава, структуры и электрохимических свойств изучаемых материалов, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью выводов с опубликованными в научной литературе данными о наноструктурированных катодных материалах.

Результаты работы апробировались и обсуждались на 36 всероссийских и международных конференциях.

#### **Публикации по теме диссертации.**

По теме диссертации опубликовано 30 статей в научных изданиях первого и второго квартилей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

По результатам исследований получено 2 патента на изобретения Российской Федерации и 4 международных патента.

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. Влияние условий механической активации (20 и 40 г) на пористость электродов исследовалось на образцах содержащих добавку углерода. Что же оказывает более существенное влияние на пористую структуру электродов – механическая активация или углеродный прекурсор?

2. Чем объясняется уменьшение размера частиц у образца с углеродной добавкой по сравнению с образцом без углеродной добавки?

3. Какой материал использовался в качестве углеродной добавки? Какой размер частиц углеродной добавки? Как было подтверждено, что мезопоры электродного материалы заполнены углеродом?

4. Отношение количеств Na и Li в твёрдом материале (с. 37) при ионном обмене с жидкой фазой должно зависеть от подобного отношения, достигнутого для жидкой фазы. Как контролировалось это отношение?

Отмеченные замечания не снижают общей научной и практической значимости выполненных Н. В. Косовой исследований.

Таким образом, диссертационная работа Косовой Нины Васильевны на тему «Механохимически стимулированный синтез наноструктурных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости в полной мере удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями, внесенными постановлением Правительства РФ № 426 от 20 марта 2021 г., является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области разработки и совершенствования способов получения катодных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, а её автор, Косова Нина Васильевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. - Химия твердого тела.

Отзыв составили:

**Фамилия, имя, отчество:** Бурашникова Марина Михайловна

**Учёная степень:** доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия)

**Учёное звание:** доцент

**Место работы:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

**Должность:** профессор кафедрой физической химии

**Сайт организации:** <http://www.sgu.ru>

**Электронная почта:** burashnikova\_mm@mail.ru

**Почтовый адрес:** 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1,

Институт химии

**Телефон:** +7 (8452) 51-64-13

Профессор кафедры физической химии

д.х.н., доцент

 Бурашникова Марина Михайловна

**Фамилия, имя, отчество:** Казаринов Иван Алексеевич

**Учёная степень:** доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия)

**Учёное звание:** профессор

**Место работы:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

**Должность:** заведующий кафедрой физической химии

**Сайт организации:** <http://www.sgu.ru>

**Электронная почта:** kazarinovia@mail.ru


**Почтовый адрес:** 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1,

Институт химии

**Телефон:** +7 (8452) 51-64-13

Заведующий кафедрой физической химии

д.х.н., профессор

 Казаринов Иван Алексеевич

Подписи профессора Бурашниковой М. М. и профессора Казаринова И. А.

заверяю:

Ученый секретарь СГУ



И. В. Федусенко

13.12.2021