

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу, оформленную в виде научного доклада и представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.15. – Химия твердого тела,

Косовой Нины Васильевны

«Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов»,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела

Технология хранения энергии на основе перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) относится к наиболее актуальным направлениям современной науки. Автономные устройства энергообеспечения на основе ЛИА используются для питания как небольших портативных устройств, так и для значительно более крупных электрических транспортных средств и стационарных систем хранения энергии. Эти области применения требуют дальнейшего увеличения их емкостных и мощностных характеристик (работоспособности при высоких скоростях заряда и разряда), снижения скорости деградации при циклировании и хранении. Это стимулирует поиск новых и модификацию уже используемых материалов, в первую очередь, материалов положительного электрода (катада), а также разработку новых методов их синтеза.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию катодных материалов с каркасной структурой на основе полианионных соединений лития и переходных металлов, что обусловлено высоким потенциалом окислительно-восстановительной пары $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ относительно пары Li^+/Li^0 , который на 1.5-2.0 В выше потенциала соответствующих оксидов вследствие «индуктивного эффекта», обусловленного высокой ковалентностью связи в полианионе. 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. С целью повышения удельной емкости большое внимание уделяется системам, циклирующим с участием многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов за счет использования d-металлов, обладающих несколькими устойчивыми степенями окисления.

Синтез композиционных материалов на основе двух активных катодных составляющих направлен на использование преимуществ обеих, в частности, на повышение емкости при высоких скоростях, достижение структурной устойчивости и снижение стоимости. Для приготовления наноразмерных электродных материалов, как правило, используют различные растворные методы. Альтернативой им является энерго- и экоэффективный твердофазный метод механической активации с применением высоконапряженных планетарных мельниц.

В последние годы остро встает вопрос о замене литий-ионных электрохимических систем на натрий-ионные, что позволит избежать проблем, связанных с дефицитом лития на Земле и его высокой стоимостью. Наиболее перспективной областью применения натрий-ионных аккумуляторов (НИА), вероятно, станут крупногабаритные стационарные накопители энергии, где решающее значение приобретают доступность сырья и его невысокая стоимость, высокий ресурс и пожаробезопасность.

В результате представляется весьма интересным дальнейшее систематическое развитие подходов к созданию новых и совершенствованию существующих электродных материалов ЛИА. На решение указанных научных проблем направлена диссертационная работа Н.В. Косовой, что обуславливает ее **актуальность**.

В диссертационной работе Н.В. Косовой содержится ряд новых значимых научных результатов:

- 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.

- 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.

- 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 ($\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$).

- 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.

- 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.

- 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 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

- 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.

Все перечисленные аспекты подтверждают несомненную **научную новизну** диссертационной работы Н.В. Косовой.

Цель диссертационной работы чётко сформулирована, она состояла в разработке механохимически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированных, в том числе композиционных, материалов для ЛИА и НИА, проведении их комплексного физико-химического анализа и установлении взаимосвязи между структурой, размером частиц и электрохимическими свойствами. Цель диссертационной работы детализируется в решаемых **задачах**:

1. Разработать новые подходы к реализации механохимического синтеза наноструктурированных катодных материалов для ЛИА и НИА с целью повышения его энергоэффективности и чистоты получаемых продуктов.

2. Изучить возможность получения катодных материалов прямым механохимическим синтезом.

3. Провести комплексное изучение структурных, морфологических, проводящих и электрохимических свойств синтезированных материалов.

4. Установить особенности механизма обратимой интеркаляции ионов лития в наноразмерные матрицы.

5. Разработать способы создания композиционных катодных материалов на основе двух активных составляющих с улучшенными электрохимическими свойствами.

6. Изучить возможность использования механической активации для создания катодных материалов с пористой структурой.

7. Определить оптимальные условия синтеза и провести сравнительное исследование электрохимических свойств натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных соединений.

8. Изучить возможность использования натрийсодержащих катодных материалов в качестве матриц для интеркаляции ионов лития.

Достоверность полученных Н.В. Косовой научных результатов обеспечивается использованием наиболее передовых экспериментальных методов, широкого спектра современного экспериментального оборудования, а также наиболее полных баз необходимых научных данных и разнообразных программных средств анализа результатов эксперимента.

Теоретическую и практическую значимость работы составляют:

Теоретическая значимость работы заключается в расширении фундаментальных знаний об особенностях структуры и электрохимических свойствах наноструктурированных катодных материалов, полученных с применением механической активации, 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.

Конкретные практические результаты:

1) предложенные подходы легли в основу создания механохимической технологии производства катодных материалов (LiCoO_2 , LiMn_2O_4) на ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск);

2) разработана технология механохимического получения катодного материала LiFePO_4 для ООО «Катодные материалы» (г. Новосибирск);

3) проведены комплексные исследования электродных материалов для компании «Лиотех» (г. Новосибирск);

4) разработаны и синтезированы с применением механической активации новые катодные материалы со структурой каменной соли для компаний SAFT (Франция) и UMICORE (Бельгия);

5) разработана механохимическая технология получения Насикона $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ для компании EVONIC (Германия).

Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе Н.В. Косовой, прошли **серьезную апробацию**: автор приняла личное участие более чем в 30 конференциях, симпозиумах и совещаниях международного и всероссийского уровня, проводимых как в России, так и за рубежом.

Всего Н.В. Косовой в рамках представленной диссертационной работы опубликовано 30 статей в международных журналах, входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ, а также индексируемых в российских и международных системах цитирования: РИНЦ, Web of Science, Scopus, и относящихся к квартилям Q1 и Q2 по рейтингу цитируемости научных журналов. Имеется также 6 патентов российской и международных патентных систем.

Результаты, изложенные в диссертации Н.В. Косовой, имеют **важное значение** для развития науки о материалах в области электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Основные результаты диссертационного исследования Н.В. Косовой можно сформулировать следующим образом:

1. Установлено, что механическая активация на основе быстротекущих химических реакций (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, реакций присоединения) является энерго- и экоэффективным подходом к получению катодных материалов в наноструктурированном состоянии с отсутствием заметного загрязнения материалом мелющих тел.

2. Впервые прямым механохимическим синтезом получен новый электрохимически активный катодный материал $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ со структурой каменной соли, характеризующийся максимальной удельной емкостью среди известных катодных материалов на основе марганца за счет реализации многоэлектронного окислительно-восстановительного процесса с участием трех пар: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ и O^{2-}/O^- :

3. Проведено комплексное исследование свойств синтезированных катодных материалов ($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$), включая кристаллическую и локальную структуру (наличие/отсутствие структурного разупорядочения), морфологию (нерегулярная/регулярная морфология, наличие и размер пор), проводящие свойства, катионное замещение, наличие электропроводящих и ионопроводящих добавок и т.п. Предложены способы регулирования электрохимических свойств изученных соединений.

4. Установлено, что механизм обратимой интеркаляции ионов лития в наноструктурированные катодные материалы со структурой оливина $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$, полученные механохимически стимулированным твердофазным синтезом, частично или полностью (в случае $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$) меняется с двухфазного на более предпочтительный однофазный механизм твердых растворов, что приводит к повышению мощностных характеристик.

5. Показано, что получение новых композиционных катодных материалов для ЛИА 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 использованием механической активации позволяет повысить их мощностные характеристики и структурную устойчивость при циклировании, а также понизить стоимость материалов (в случае $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$).

6. Показано, что механическая активация может быть использована как метод получения катодных материалов с пористой структурой. Установлено преобладание в полученных образцах $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ мезопор, которые частично заполняются углеродом. Пористая структура действует как транспортная система для электролита и увеличивает его доступность к меньшим по размеру порам, а также снижает сопротивление переноса ионов Li в поверхностном углеродном покрытии.

7. Определены оптимальные условия синтеза с использованием механической активации и проведен сравнительный анализ электрохимических свойств натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных соединений ($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$). Установлено, что наиболее высокие значения рабочего напряжения наблюдаются для $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (3.2 В) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (3.9 В), а наибольшая обратимая емкость для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ($120 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($115 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$). На данный момент $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ считается одним из наиболее близких к коммерциализации катодных материалов для НИА.

8. Впервые предложено использовать натрийсодержащие катодные материалы в качестве матриц для интеркаляции ионов лития. Установлено, что полученные путем электрохимического ионного обмена смешанные натрий-литиевые соединения сохраняют структуру исходного натриевого соединения и обладают улучшенными мощностными характеристиками и устойчивостью при циклировании.

Структура диссертации Н.В. Косовой соответствует форме научного доклада.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Научный доклад хорошо оформлен и иллюстрирован.

Замечания по диссертации:

1. Данное замечание касается вступительной части научного доклада, в которой формулируется актуальность темы исследования. При общей характеристике полианионных соединений утверждается, что их общим недостатком являются низкие электронная и литий-ионная проводимости. С этим можно согласиться только частично. Низкая электронная проводимость, безусловно, присуща всем полианионным соединениям. По этому критерию их следует отнести скорее к электронным изоляторам, что и обусловило довольно позднее обнаружение их электрохимической активности в плане обратимого внедрения ионов лития. А вот о низкой ионной проводимости всех этих соединений говорить не стоит. Данное утверждение базируется на первых не вполне удачных попытках многих исследователей разделить вклады электронной и ионной составляющих проводимости. Это довольно непростая задача как с точки зрения эксперимента, так и анализа экспериментальных данных. И в случае не всех материалов она может быть успешно решена. Наиболее удачными примерами материалов являются те случаи, в которых ионная проводимость на много порядков превышает электронную. Это так называемые суперионные проводники со структурой NASICON. Таким образом, следует говорить не о низких электронной и ионной проводимостях, а скорее об асимметрии проводящих свойств многих полианионных соединений. Разумеется, эта асимметрия проявляется не во всех случаях и в неодинаковой степени. Однако, если бы ее не было, полианионные соединения вряд ли бы вообще могли использоваться в качестве электродных материалов литий-ионных аккумуляторов. Более того, следует сказать, что, если бы асимметрия была обратная – высокая электронная в сочетании с низкой ионной проводимостью, также использование полианионных соединений в качестве электродных материалов было бы невозможно. Частично компенсировать низкую электронную проводимость довольно несложно: это успешно достигается сокращением расстояния движения электронов внутри структуры материала за счет уменьшения размера частиц и увеличения количества электронных контактов на поверхности частицы за счет создания электропроводного покрытия частиц. Компенсировать низкую ионную проводимость значительно сложнее: это возможно лишь путем внесения изменений в структуру, что, безусловно, имеет свои ограничения.

2. Другое замечание касается вопросов перспективности разработки других металл-ионных систем, кроме литий-ионных. Прежде всего это натрий-ионная и калий-ионная системы. Мощным стимулом их развития является сырьевая доступность натрия и калия в противовес ограниченным запасам лития, а также потребность мировой экономики в наращивании объемов выпуска аккумуляторов и внедрение их во все технические сферы.

Однако сдерживающими факторами являются не только упомянутая в научном докладе низкая в сравнении с литий-ионной системой энергоёмкость натрий- и калий-ионной систем, но, что может быть более важным фактором – низкая стабильность этих систем в сравнении с литий-ионной. Для подтверждения этого тезиса стоит обратиться к истории развития электрохимии щелочных металлов в неводных средах. Натрий, калий и другие металлы наряду с литием рассматривались в качестве основы первичных (неперезаряжаемых) химических источников тока, однако они сошли с дистанции, и дальнейшее развитие получили только литиевые системы. Почему же так произошло? Причина в том, что среди них только литий имеет высокую стабильность в неводных электролитах, остальные металлы продолжают активно взаимодействовать с электролитом, что приводит к разнообразным неприятным последствиям. Впрочем, в металл-ионных системах нет металлов в металлическом состоянии, что вселяет определенные надежды на успех. Однако процессы на интеркаляционном аноде имеют определенные сходства с процессами на металлическом электроде, о чем следует помнить при анализе возникающих проблем.

3. В конце раздела 4 научного доклада обсуждаются результаты исследования электрохимической кинетики обратимого внедрения лития в электродный материал на основе LFMP. Было выполнено моделирование зарядно-разрядных кривых с использованием модели на основе уравнения Батлера-Фольмера, приведены иллюстрации моделирования. Упоминается о выполненной оценке коэффициента диффузии ионов лития с использованием метода GITT, а также об оценке температуры разогрева электродов при использовании высоких плотностей тока. К сожалению, автор не приводит конкретные уравнения, с применением которых проводилось моделирование и оценка упомянутых параметров. Было бы очень желательно привести подробное описание математического аппарата выполненной обработки экспериментальных данных для оценки адекватности применяемых подходов.

4. В конце раздела 6 научного доклада обсуждаются результаты исследования электрохимических свойств совместно интеркалированных Na^+/Li^+ электродных материалов. Эксперименты проводились в полуячейках с противоэлектродом и электродом сравнения из металлического лития, а также заполненных литиевым электролитом. Поскольку в лабораторных ячейках количество активной массы исследуемого электрода берется всегда в значительном недостатке относительно противоэлектрода и электролита, баланс количеств лития и натрия сильно смещен в сторону лития. По этой причине натрий уже после первого извлечения в силу значительного разбавления литием, скорее всего, не вернется в материал, а выделится на противоэлектроде, и, вероятно, закоапсулируется там,

или останется в электролите. Картина распределения натрия в материале после нескольких циклов будет неконтролируема и непрогнозируема. Поэтому, вероятнее всего, всю электрохимическую активность исследуемых электродов в таких ячейках следует отнести к литию. Если натрий остается в материале, то он, скорее всего, не участвует в электрохимическом процессе.

Перечисленные замечания и вопросы по диссертации носят частный, либо уточняющий характер и не снижают общую высокую оценку работы.

Диссертационная работа Косовой Нины Васильевны «Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов» работа в полной мере удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции); она представляет собой **законченную научно-квалификационную работу**, в которой решена важная научная проблема разработки механохимически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированных, в том числе композиционных, материалов для ЛИА и НИА, проведения их комплексного физико-химического анализа и установления взаимосвязи между структурой, размером частиц и электрохимическими свойствами. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору, Косовой Нине Васильевне ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор кафедры физической химии
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н. Г. Чернышевского»

410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83, тел. (8452)516413

e-mail: ivanischevav@inbox.ru



Иванищев Александр Викторович

Подпись д. х. н., профессора Иванищева А. В. удостоверяю:

Проректор по научной работе и цифровому развитию
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»

д. ф.-м.н., профессор



Короновский А. А.