

Отзыв на диссертационную работу **Косовой Нины Васильевы** оформленную в виде научного доклада и представленную к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. «Химия твердого тела» на тему

**«МЕХАНОХИМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-
ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ»**

Работа Косовой Н.В. посвящена актуальной тематике – механохимическому синтезу катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Актуальность работы, в большой степени определяется направленностью на замену 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. Твердофазные механохимические методы хорошо зарекомендовали себя при получении различных функциональных материалов в наноструктурированном состоянии. Механохимический метод стал альтернативой более трудоемким и дорогостоящим растворным методам.

Цель работы - разработка механохимически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированных, в том числе композиционных, материалов для ЛИА и НИА, проведение их комплексного физико-химического анализа и установление взаимосвязи между структурой, размером частиц и электрохимическими свойствами.

Для достижения данной цели автор ставит следующие задачи:

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.

Работе, безусловно, присуща научная новизна - 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. 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. 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. 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 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 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. 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.

Работе, безусловно, присуща теоретическая значимость, заключающаяся 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 работы определяется существенным вкладом в области прикладной механохимии, как метода получения различных наноструктурированных катодных материалов для ЛИА и НИА с использованием быстропротекающих реакций. В результате проведенной работы получены следующие практические результаты: разработаны основы механохимической технологии производства катодных материалов (LiCoO_2 , LiMn_2O_4) на ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск); технология механохимического получения катодного материала LiFePO_4 для ООО «Катодные материалы» (г. Новосибирск); синтезированы, с применением механической активации, новые катодные материалы со структурой каменной соли для компаний SAFT (Франция) и UMICORE (Бельгия); 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), получены 2 патента РФ и 4 международных патента.

В работе использован комплекс современных методов исследования и синтеза материалов. Получены достоверные результаты.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. При обосновании актуальности работы автор пишет: «Основным недостатком данных соединений является низкая электронная и литий-ионная проводимость (ниже 10^{-9} См/см) и, как следствие, неудовлетворительная циклируемость при высоких скоростях заряда-разряда». Как тогда объяснить высочайшую циклируемость LiFePO_4 , обладающего низкой электронной и ионной проводимостью.
2. Там же автор пишет: «Такие соединения вызывают интерес исследователей благодаря своей структурной устойчивости при циклировании, обеспечивающей **пожаробезопасность** и стабильность работы аккумулятора при многочисленных

циклах заряда/разряда», непонятно, как структурная устойчивость обеспечивает пожаробезопасность, например при коротком замыкании.

3. В п.7 выводов автор пишет: «Определены оптимальные условия синтеза с использованием механической активации и проведен сравнительный анализ электрохимических свойств натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных...» из текста непонятно, проводилась ли оптимизация перечисленных процессов, если нет, то термин «оптимизация» использован неправомерно.

Приведённые замечания не являются существенными и не снижают ценность рассматриваемой работы. Работа 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., а ее автор Косова Нина Васильевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. «Химия твердого тела» .

Доктор химических наук, профессор
проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»,
190013, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., д. 26,
Телефон: (812) 710-13-56
E-mail: office@technolog.edu.ru



Гарабаджиу Александр Васильевич

Кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой Технологии
электрохимических производств
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»,
190013, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., д. 26,
Телефон: (812) 710-13-56
E-mail: office@technolog.edu.ru



Агафонов Дмитрий Валентинович

Подписи Гарабаджиу А.В. и
Агафонов Д.В. удостоверяю
Начальник отдела кадров

