

20 октября 2021 г.

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Косовой Н.В. «Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов», оформленную в виде научного доклада, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Требование дальнейшего увеличения емкостных и мощностных характеристик, а также улучшения циклической стабильности систем для хранения и преобразования энергии, стимулирует поиск новых или усовершенствование старых методов синтеза электродных материалов в нано- и субмикронных состояниях. Простота и экономичность твердофазного метода механохимической активации (МА) с применением мельниц различных конструкций является перспективной альтернативой для широко известных растворных методов, таких как гидротермальный синтез, соосаждение, ионный обмен и др.

Диссертационная работа Косовой Н.В. посвящена научному и практическому обоснованию целесообразности применения механохимически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированных материалов и композитов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов (ЛИА и НИА, соответственно).

В работе активные соединения для катодного материала с общими формулами LiMPO_4 и $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{PO}_4$ (где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) высокой химической чистоты были успешно получены посредством механохимического стимулирования реакции кислотно-основного взаимодействия, окислительно-восстановительных реакций и реакций присоединения. Также показана возможность прямого механохимического синтеза группы соединений с общей формулой $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$.

Автором работы было проведено комплексное исследование кристаллической и локальной структуры, поверхностной текстуры и электрохимических свойств механохимически синтезированных литий- и натрийсодержащих катодных материалов ($\text{LiM}_1\text{M}_2\text{PO}_4$, LiVPO_4F , $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$). Проведен

сравнительный анализ их электрохимических характеристик и выявлены конкурентоспособные образцы.

В работе подробно исследовано влияние условий термической обработки на параметры пористой структуры композитных материалов и на их электрохимические свойства. Установлено, что образцы литий-марганцевых оксидов, отожженные при разных температурах в интервале от 450 до 800°C, отличаются друг от друга электрохимическими свойствами в диапазоне 2,2-4,3 В. Так, определено, что низкотемпературный образец характеризуется большой емкостью и лучшей циклируемостью в диапазоне 3 В за счет сохранения необходимой степени окисления переходного металла и малого размера частиц.

Особое внимание привлекает исследование по допированию ортофосфатов LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$), гомовалентными и гетеровалентными переходными металлами. Интересным представилось то, что допирование значительно улучшает их электрохимическое поведение по сравнению с чистым LiMPO_4 . Благодаря образованным структурным дефектам улучшается ионная и электронная проводимость образцов.

Данная работа имеет высокую теоретическую значимость в виду детального исследования морфологических особенностей и электрохимических свойств наноструктурированных материалов, полученных методом МА с подбором предпочтительных механохимических реакций. При этом высокое прикладное значение данной работы обусловлено всесторонним исследованием особенностей формирования наноструктурированных катодных материалов для ЛИА и НИА методом МА с использованием быстропротекающих реакций. Результаты научных исследований легли в основу создания механохимических технологий производства катодных материалов (ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск), ООО «Катодные материалы» (г. Новосибирск), «Лиотех» (г. Новосибирск), SAFT (Франция), UMICORE (Бельгия), EVONIC (Германия)). Оригинальность и новизна исследования подтверждаются 2 патентами на изобретения РФ и 4 международными патентами. Более того, по результатам диссертации опубликовано 30 статей в научных изданиях 1-го и 2-го квартилей баз данных WoS и Scopus.

Достоверность и воспроизводимость научных результатов, представленных в диссертации, подтверждаются использованием современных методов анализа и описания составов, структуры и свойств исследуемых материалов. Результаты работы апробированы и обсуждены на многочисленных всероссийских и международных конференциях высокого уровня и известны широкому кругу специалистов.

Возможно, из-за не полного содержания всех результатов в представленном научном докладе, соискателем не приводятся сравнительные исследования электрохимических свойств композитов, полученных методом МА с образцами, синтезированными с использованием других методов, таких как сольвотермальный синтез, золь-гель метод, соосаждение и др.

Однако указанное замечание не влияет на положительную оценку проведенной автором огромной по объему, тщательно выполненной работы и имеет лишь рекомендательный характер.

Исходя из содержания научного доклада соискателя, диссертация является законченной научно-квалифицированной работой. Объем и содержание разработанных в диссертационной работе теоретических положений, которые по совокупности вносят значительный вклад в теорию и практику прикладной механохимии, отвечают высокому научному уровню.

Исходя из вышеизложенного, представленная работа в полной мере удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 20 марта 2021 г. №426, а ее автор, Косова Нина Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Бакенов Жумабай Бекболатович
Доктор технических наук, профессор школы инженерии
и цифровых наук,
Директор центра энергетической науки о новых материалах,
National Laboratory Astana,
Назарбаев Университет,
пр. Кабанбай Батыра 53, г. Нур-Султан,
Республика Казахстан
Тел.: +7 7172 70 65 30
E-mail: zbakenov@nu.edu.kz

