

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Косовой Нины Васильевны на тему «Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных 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

Диссертационная работа **Косовой Нины Васильевны**, оформленная в виде научного доклада, посвящена весьма сложной и важной тематике – разработке методов синтеза с использованием механоактивации и комплексному физико-химическому исследованию широкого круга материалов, как перспективных катодов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Актуальность работы обусловлена, в первую очередь, тем обстоятельством, что рынок литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) будет продолжать расти и области их применения расширяться, и пока это неизбежная реальность. Вместе с тем, необходимость удешевления материалов, используемых в ЛИА, а также усовершенствования технологий, становятся еще более значимыми задачами. На пути решения этой проблемы есть несколько направлений. С одной стороны, это разработка новых натрий-ионных технологий, а с другой – усовершенствование уже известных материалов на основе физических и химических методов модифицирования.

Автором достаточно аргументированно обоснованы преимущества твердофазного метода синтеза с механической активацией (МА) – это возможность значительного снижения температуры и времени отжига, это возможность получения материалов в наноразмерном состоянии, а также высокореакционных прекурсоров, метод дает возможность проводить поверхностное модифицирование и создавать композиционные материалы.

Выбор объектов исследования тоже аргументирован, так как именно составом катода определяются основные эксплуатационные характеристики ЛИА.

Подтверждением актуальности темы исследования также является поддержка грантами РФФИ, РНФ, а также работами в рамках проектов по госзаданиям.

Научная новизна

Выделим основные положения, определяющие новизну работы:

- разработаны новые подходы получения наноструктурированных катодных материалов с использованием механохимически стимулированного твердофазного синтеза;

- получено новое соединение $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ механохимическим синтезом, которое характеризуется рекордной удельной емкостью среди известных соединений на основе оксида марганца;

- впервые показано на примере систем $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ и $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, синтезированных в наноразмерном состоянии методом МА, уширение областей гомогенности твердых растворов, при этом изменяется механизм интеркаляции;

- методом МА получены композиционные катодные материалы, что обеспечило увеличение мощностных характеристик и структурной устойчивости при циклировании, и, кроме того, понижение стоимости материала;

- метод МА разработан также для получения катодных материалов с пористой структурой, что является чрезвычайной важной задачей на пути увеличения скоростей обратимой интеркаляции ионов Li^+/Na^+ ;

- метод МА успешно применен для большого круга систем Na^+ -содержащих катодных материалов на основе полианионных соединений;

- впервые показана возможность использования Na^+ -содержащих катодных материалов в качестве матриц для интеркаляции ионов Li^+ ; образующиеся смешанные Li^+/Na^+ -соединения обладают улучшенными мощностными характеристиками и устойчивостью при циклировании.

Таким образом, для широкого круга объектов (в том числе, впервые полученных), разработан подход их получения с использованием метода механоактивации, что обеспечило значимое улучшение их функциональных свойств, увеличение эксплуатационных характеристик материалов, как катодов ЛИА и НИА, и в том числе, уменьшение их стоимости.

Практическая значимость определяется тем, что результаты работы могут быть использованы, как конкретные рекомендации для разработки методов синтеза, получения композиционных материалов, пригодных в качестве катодов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов. Важно отметить, что результаты диссертационной работы стали основой для создания механохимической технологии производства катодных материалов как в РФ (г.Новосибирск, ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», ООО «Катодные материалы», так и за рубежом (компании SAFT (Франция), UMICORE (Бельгия), EVONIC (Германия)).

По материалам диссертационной работы оформлено 2 патента на изобретения Российской Федерации и 4 международных патента.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что на основе комплексного физико-химического исследования большого круга неорганических систем, выявлены

основные фундаментальные закономерности, которые позволяют прогнозировать механизмы реакций, идущие с применением механической активации, механизмы интеркаляции ионов Na^+ и Li^+ , корреляции особенностей структуры и электрохимических свойств наноструктурированных катодных материалов.

Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования актуальны и имеют как важное научное, так и практическое значение.

Для выполнения поставленных целей диссертантом был проведен целый комплекс разнообразных экспериментальных исследований. Проведены исследования кристаллической и локальной структуры, морфологии, однородности химического состава в объеме и на поверхности (методы РФА, СЭМ, ПЭМ, ЭДС, ЯГР, ИК, КР, ЯМР, РФЭС). Кроме такого впечатляющего комплекса самых современных методов исследований, в работе представлен очень объемный блок электрохимических измерений (методы спектроскопии электрохимического импеданса, циклической хронопотенциометрии и вольтамперометрии, гальваностатического прерывистого титрования). Большой материаловедческий блок, представленный в работе, позволяет также судить о высокой квалификации диссертанта, как химика-материаловеда.

Детальные исследования выполнены при многократном воспроизведении результатов и сопоставимы с литературными данными, что обеспечивает их *достоверность*.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

Основные результаты диссертационной работы обобщены в виде семи разделов.

В первом разделе детально обоснованы преимущества твердофазного метода механической активации (МА) с применением энергонапряженных планетарных мельниц, как простого, экономически эффективного и экологически чистого метода, который дает возможность направленного регулирования размера частиц от нано- до микроуровня. Обосновываются возможности модифицирования свойств материалов при увеличении дисперсности частиц.

Во втором разделе представлены результаты исследований по механохимически стимулированным твердофазным реакциям получения наноструктурированных катодных материалов. Автором вполне обоснованно проведена систематизация полученных данных по механизмам протекания реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции и реакции присоединения. Это структурирование облегчает восприятие материала. Заслуживает интерес работа автора [11], в которой обосновывается метод проведения МА при использовании гидроксидов или протон-содержащих соединений. При этом доказано, что улучшается ионной и электронный перенос в ходе

механохимической обработки, образуются многочисленные зародыши фазы продукта и, как следствие, повышается дисперсность продуктов, которые отличаются существенно меньшим загрязнением материалом мелющих тел. Можно отметить, что анализ кислотно-основных реакций при МА автор ведет с позиции электронной теории Льюиса, что представляется убедительным.

Для окислительно-восстановительных реакций обосновывается путь совмещения реакции «селективного карботермического восстановления» СТР с МА, что приводит к синергетическому эффекту (например, данные работы [13]). Автором анализируются механизмы реакций и обсуждаются температуры образования конечного продукта. Доказано, что наличие углерода в активированной смеси предотвращает спекание частиц и способствует получению материала в наноразмерном состоянии. На примере системы $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ было установлено, что для наноразмерного состояния увеличиваются области гомогенности твердых растворов при интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Для реакций присоединения для широкого круга систем $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$, LiVPO_4F , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ предложены методы их получения через 2-х стадийный синтез с использованием СТР и МА. Детально описываются стадии получения таких фаз.

Прямой механохимический синтез позволил автору получить новое соединение $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ со структурой каменной соли. При этом новая фаза оказалась электрохимически активным соединением с наибольшей емкостью (355 мАч/г) среди известных Mn-содержащих катодных материалов. Эти данные представлены в журнале Nature Materials [18], что подтверждает высокую научную ценность данного результата.

В третьем разделе представлен экспериментальный материал по структуре и электрохимическим свойствам ортофосфатов LiMPO_4 .

Детально исследована кристаллическая и локальная структура LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), что описано в работе [20]. Эти результаты обсуждаются совместно с дефектной структурой этих соединений. Далее предлагаются пути модифицирования этих фаз при гомо- и гетеродопировании. Методы получения Co и Mn-замещенных твердых растворов на основе LiFePO_4 описываются в работах [22,23]. В качестве гетеровалентных допантов для LiMPO_4 предлагаются V^{5+} и Ti^{4+} . Изучены структура и зарядно-разрядные кривые, что представлено циклом работ [22-25]. На основе анализа полученных данных даются заключения о наиболее перспективных системах.

Закономерным развитием неорганического материаловедения, в плане поиска перспективных систем, является получение композиционных катодных материалов. Метод МА успешно реализован для систем $\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{LiMPO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,

$\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Эти результаты представлены в работах [25-27]. На основе комплексного физико-химического исследования определен круг перспективных систем.

Важным результатом диссертационного исследования является предложенный метод создания пористых катодных материалов, причем удалось осуществить варьирование пористости как благодаря подбору условий проведения МА, так и при использовании разных реагентов. Проведена аттестация таких систем и удалось выявить важные закономерности. Показано, что с увеличением удельной поверхности (с уменьшением размера частиц) увеличивается емкость, при увеличении тока увеличивается неравномерное распределение лития как по толщине катода, так и по радиусу частиц.

Два последних раздела посвящены исследованию натрийсодержащих катодных материалов, полученных с применением МА. Можно отметить, что автором выполнено большое исследование, как в материаловедческом плане, так и в плане аттестации структуры. Ценную информацию в прикладном аспекте имеют данные по циклированию. Эти исследования представлены в работах [30-36, 38, 39]. Весьма перспективными можно считать результаты по разработке концепции гибридного Na/Li ионного аккумулятора. В работе была доказана перспективность использования фторида-фосфата ванадия-натрия.

В итоге, было 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.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде восьми выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела – по формуле специальности и следующим пунктам области исследования: 1 - Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 2 - Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 3 - Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 5 - Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 6 - Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и

материалах; 7 - Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8 - Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; 10 - Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

В качестве *вопросов* по работе можно отметить следующее:

1. Механическая активация (МА) реакционных смесей может сопровождаться намолотом материала мелющих тел, в то же время автор говорит, что разрабатываются подходы, предотвращающие загрязнение (стр.15). Можно ли сравнить в цифрах % загрязнения в обычном режиме МА и для разработанных автором подходов?

2. На стр. 17 автор говорит, что с $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образование конечного продукта начинается при температуре 300°C , а в смеси с Fe_2O_3 – при 700°C . Почему все-таки автор говорит, что “более экономически выгодным является использование Fe_2O_3 ” (стр.16) ?

3. При циклировании $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ установлено, что при интеркаляции лития параметры a и b уменьшаются, параметр c увеличивается и при последующей деинтеркаляции лития параметры a и b тоже уменьшаются, параметр c тоже увеличивается (стр.25). Почему при деинтеркаляции лития система не ведет себя противоположным образом?

4. Особенностью структуры ортофосфатов LiMPO_4 является наличие антиструктурных дефектов (стр.23). Как было показано по спектрам ЯМР, фазы LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), в этом отношении, очень значимо различаются. Влияет ли степень инверсии Li^+ и M^{2+} на функциональные характеристики материалов?

5. При исследовании гетеровалентного допирования в ортофосфатах LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) автор говорит, что “по данным РФА при любом соотношении компонентов дифрактограммы представляют собой суперпозицию рефлексов двух соединений $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{LiFePO}_4/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ” (стр. 26). То есть, твердые растворы не образуются в этих системах? Тогда не понятно, почему далее автор использует квазихимический подход для объяснения дефектности, возникающей при гетеровалентном допировании? Данный подход применим только к гомогенным системам.

Если все-таки твердые растворы образовывались, то при каких концентрациях допанта? В работе об этом не говорится.

6. В работе было показано, что уменьшение размеров частиц твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ и $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, полученных с применением МА, приводит к сильному уширению областей гомогенности на начальной и конечной области циклирования вплоть до полного изменения механизма интеркаляции с двухфазного на однофазный (стр. 6). Возникает вопрос о стабильности таких систем, например, в процессе эксплуатации. С точки зрения практического применения, перспективны ли такие системы?

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают, в целом, научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Косовой Нины Васильевны, оформленной в виде научного доклада, в полном объеме представлены в зарубежных и отечественных ведущих изданиях, в том числе высокорейтинговых (за период 2012-2021 гг. 30 статей в научных изданиях первого и второго квартилей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ), прошли широкую апробацию на конференциях различного уровня, где вызывали неизменный интерес ученых.

Общая оценка работы. В целом, работа является **законченным научным исследованием**, посвященном разработке механохимически стимулированного синтеза для целого класса катодных материалов (как моно-, так и гетерофазных), установлению закономерностей между структурно-морфологическими и электрохимическими характеристиками, а ее автор Косова Нина Васильевна – квалифицированным и признанным специалистом.

Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Диссертационная работа, оформленная в виде научного доклада, представляет собой **научно-квалификационную работу**, в которой на основании комплексного физико-химического исследования выявлена взаимосвязь между составом, структурой и физико-химическими свойствами перспективных для практического применения в Na/Li-ионных аккумуляторах материалов, что является крупным вкладом в химию твердого тела.

Считаю, что диссертационная работа, оформленная в виде научного доклада, представляет собой законченное научное исследование; по характеру поставленных и решенных задач, разработанным научным подходам, объему выполненных исследований, научному и практическому значению диссертационная работа Косовой Нины Васильевны на тему «Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов», оформленная в виде научного доклада,

удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения 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.

Профессор кафедры физической и неорганической химии
Института естественных наук и математики
ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Доктор химических наук, доцент
Irina.animitsa@urfu.ru
Тел. кафедры: +7(343) 261-74-70
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
Пр. Ленина 51, Уральский федеральный университет

Анимица
Ирина
Евгеньевна
05.10.2021

