

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**, представленная в виде научного доклада, посвящена разработке механохимически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированных катодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов и проведению их комплексного физико-химического анализа.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются ключевым компонентом современных энергетических систем, обеспечивая питание различных портативных устройств, от персональной электроники до электромобилей. Электродные и в первую очередь катодные материалы являются основными компонентами ЛИА, определяющими его энергоэффективность. Поэтому поиск новых катодных материалов с повышенными емкостными характеристиками и ресурсом и оптимизация уже известных материалов является важной задачей, что, несомненно, определяет актуальность данной работы. Один из подходов к повышению мощностных характеристик ЛИА состоит в получении катодных материалов в наноструктурированном состоянии. В данной работе этот подход реализуется путем разработки энерго- и экоэффективного механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Помимо реализации синтеза катодных материалов, этот метод может позволять проводить их поверхностную модификацию и создавать композиционные материалы на основе двух активных составляющих. Актуальность темы исследования подтверждается также поддержкой этих исследований грантами РФФИ и РНФ.

Научная новизна работы представлена следующими основными положениями:

- разработаны новые подходы получения наноструктурированных катодных материалов с использованием механохимически стимулированного твердофазного синтеза;
- прямым механохимическим синтезом впервые получено новое соединение $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ со структурой каменной соли, которое характеризуется самой высокой удельной емкостью среди известных соединений марганца;

- 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 механической активации (МА), показано уширение областей образования твердых растворов при циклировании;

- с использованием метода МА получены композиционные катодные материалы, что обеспечило увеличение мощностных характеристик и структурной устойчивости при циклировании, а также понижение стоимости материала;

- продемонстрировано использование метода МА для получения катодных материалов с пористой структурой, что способствует увеличению скоростей обратимой интеркаляции ионов Li^+/Na^+ ;

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

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

Теоретическая значимость диссертации обусловлена расширением фундаментальных знаний об особенностях структуры, электрохимических свойствах и механизмах реакций интеркаляции ионов щелочных металлов для большого круга катодных материалов, полученных с применением механической активации, а также о предпочтительных реакциях их получения.

Практическую значимость работы подчеркивает то, что некоторые разработанные технологии производства материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов используются на предприятиях Российской Федерации (ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», ООО «Катодные материалы», «Лиотех» в г. Новосибирске), а также за рубежом (компании SAFT (Франция), UMICORE (Бельгия), EVONIC (Германия)). Кроме того, по материалам диссертационной работы за последние 10 лет оформлено 2 патента на изобретения Российской Федерации и 4 международных патента.

Для выполнения поставленных целей и задач диссертантом был использован комплекс экспериментальных методов исследования кристаллической и локальной структуры, морфологии и поверхности с привлечением современных физико-химических методов, включая РФА, СЭМ, ПЭМ, ЯГР, ЯМР, ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС и др., а также электрохимические методы исследования (спектроскопия электрохимического импеданса, циклическая хронопотенциометрия и вольтамперометрия, гальваностатическое прерывистое титрование). Механизм процессов интеркаляции

исследован с помощью *in situ* дифракции синхротронного излучения на станциях синхротронного излучения в России и за рубежом. Всё это указывает на высокую квалификацию диссертанта как исследователя. Результаты, полученные с помощью разных методов, являются воспроизводимыми и сопоставимы с литературными данными, что подчеркивает их достоверность.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

Основные результаты диссертационной работы обобщены в 7 разделах.

В первом разделе проведен анализ преимуществ и недостатков наноструктурированных электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов. В качестве альтернативы жидкофазным методам синтеза наноразмерных электродных материалов предложен твердофазный метод синтеза с применением высокоэнергонапряженных планетарных мельниц, как простой, экономически эффективный и экологически чистый метод.

Во втором разделе представлены результаты исследований ряда быстропротекающих твердофазных реакций с использованием механической активации, включая кислотно-основные, окислительно-восстановительные реакции и реакции присоединения. В первом случае в качестве реагентов используют твердые гидроксиды или протон-содержащие соединения, а также Льюисовские кислоты. Во втором случае показан синергизм реакции селективного карботермического восстановления и механической активации. Реакции третьей группы использованы для получения широкого круга фторид-фосфатов, при этом их вторая стадия взаимодействия ковалентного фосфата и ионного фторида протекает уже на стадии механоактивации. Использование всех перечисленных реакций увеличивает дисперсность получаемых продуктов и уменьшает их загрязнение материалом мелющих тел. Приведены результаты исследования прямого механохимического синтеза нового соединения $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ со структурой каменной соли. Данное соединение показывает наибольшую разрядную емкость (355 мАч/г) среди известных Mn-содержащих катодных материалов.

В третьем разделе представлены результаты исследования кристаллической, локальной структуры и электрохимических свойств ортофосфатов LiMPO_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni), полученных с применением МА, методами РФА, ИК и ЯМР спектроскопии. Проведено обсуждение имеющихся дефектов. Проведено изучение гомо- и гетеровалентного замещения LiMPO_4 . Показано, что в случае гомовалентного замещения происходит образование твердых растворов во всем интервале концентраций. Для состава $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ наблюдается смена двухфазного механизма деинтеркаляции лития на однофазный. В качестве гетеровалентных допантов для LiMPO_4 использованы ионы V^{5+} и

Ti⁴⁺. Показано, что в данном случае степень замещения ничтожно мала; вместо этого образуются новые фазы Li₃V₂(PO₄)₃ и LiTi₂(PO₄)₃.

В следующем разделе метод механоактивации успешно использован для получения композиционных катодных материалов на основе двух активных составляющих: LiCoO₂/LiMn₂O₄, LiMPO₄/0,5Li₃V₂(PO₄)₃, LiVPO₄F/Li₃V₂(PO₄)₃. Создание композитов способствует улучшению мощностных характеристик, повышению структурной устойчивости при циклировании и понижению стоимости.

Предложен метод создания пористых катодных материалов с использованием МА. Варьирование пористости в LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄ осуществляли путем изменения условий МА, природы исходных реагентов и углеродных прекурсоров. Пористую структуру изучали методами эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии. Установлено преобладание в полученных композитах с углеродом мезопор.

Два последних раздела посвящены исследованию натрийсодержащих катодных материалов, полученных с применением МА. Упор сделан на материалы с высокими значениями редокс потенциала и способностью к многоэлектронным процессам, что может быть достигнуто при наличии в их структуре катионов, обладающих несколькими устойчивыми степенями окисления (например, железа и ванадия). Среднее рабочее напряжение для большинства железосодержащих материалов составляет 3 В, а для ванадийсодержащих выше 3 В. Наиболее перспективными и близкими к коммерциализации являются материалы на основе Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (3,9 В), для которых проведено комплексное исследование влияния условий синтеза в зависимости от соотношения исходных реагентов и температуры отжига и катионного замещения на электрохимические свойства.

Шестой раздел посвящен исследованию новых железо- и натрийсодержащих полиоксианионных катодных материалов, в основном содержащих две различные анионные группы. При исследовании процесса циклирования NaFe(SO₄)₂(OH)₆ установлено наличие уникального обратимого превращения кристаллической фазы в аморфную.

В седьмом разделе натрийсодержащие катодные материалы рассматриваются как матрицы для обратимой интеркаляции ионов лития. Автором показано, что степень электрохимического ионного обмена зависит от состава и структуры соединений. Полученные смешанные натрий-литиевые соединения сохраняют структуру исходного натриевого соединения и обладают улучшенными мощностными характеристиками и устойчивостью при циклировании.

Диссертация, представленная в виде доклада, 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 то же время по представленной работе возник ряд замечаний:

1. Представленные материалы, безусловно, содержат значительный объем новых данных, но в представленном докладе не прослеживается четкой объединяющей канвы, обобщающего раздела. Представленные результаты представляются скорее набором отдельных значимых работ в области синтеза и исследования катодных материалов.
2. Отсутствие самой диссертации в некоторых случаях осложняет восприятие материала. Так, например, в разделе «Механическая активация как метод создания пористых катодных материалов» не приведено никаких количественных характеристик пористости. Есть только несколько кривых распределения пор по размерам. Это существенно затрудняет оценку содержания раздела и обоснованности выводов.
3. Практическую значимость автор обосновывает тем, что «результаты исследований вносят вклад в область прикладной механохимии как метода получения различных наноструктурированных катодных материалов для ЛИА и НИА с использованием быстропротекающих реакций». Нет сомнения в том, что работа отличается практической значимостью (это следует из вышесказанного), но эта формулировка вряд ли ее полностью отражает. Скорее это и есть некая объединяющая нить, которую трудно уловить из текста научного доклада.
4. В разделе «Гетеровалентное допирование в ортофосфатах LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$)» автор представляет его как исследование допирования LiFePO_4 ионами V^{5+} и Ti^{4+} . Однако 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 $\text{LiFePO}_4/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Это не дает оснований для отнесения найденных эффектов именно к гетеровалентному допированию. Скорее это – эффект формирования композитов. То, что показано другими методами, скорее можно отнести к межфазному взаимодействию на границе раздела.

5. Из более мелких замечаний можно отметить, что автор пишет:

- «проведены сравнительные ... исследования натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных соединений ($\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$...). Пирофосфат натрия-железа, видимо, ошибочно попал в этот перечень.

- «Ширина линий ^7Li в спектрах $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ возрастает с увеличением содержания Mn, что указывает на рост структурного разупорядочения». Рост ширины линии в данном случае обусловлен замещением ионов железа с электронной конфигурацией d^6 на марганец с конфигурацией d^5 , который обладает существенно большим магнитным моментом. Именно он дает очень значимый вклад в уширение линий ЯМР.

Несмотря на эти замечания, материал в целом создает впечатление значимого большого исследования. Труды Косовой Нины Васильевны хорошо известны научному сообществу, как в России, так и за рубежом, что указывает на их высокую научную ценность и востребованность.

Основные результаты диссертационной работы Косовой Нины Васильевны прошли **апробацию** на конференциях различного уровня, в том числе, с участием в качестве приглашенного докладчика, а также широко представлены в виде публикаций в зарубежных и отечественных ведущих изданиях, в том числе высокорейтинговых. За период 2012-2021 гг. опубликовано 30 статей в научных изданиях первого и второго квартилей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ.

Общая оценка работы. Представленная диссертационная работа Косовой Нины Васильевны на тему «Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов», оформленная в виде научного доклада, является **законченным научным исследованием**, посвященным разработке механохимически стимулированного синтеза для широкого ряда катодных материалов, установлению закономерностей между их структурно-морфологическими и электрохимическими характеристиками и является значимым вкладом в химию твердого тела.

По характеру поставленных и решенных задач, разработанным научным подходам, объему выполненных исследований, научному и практическому значению диссертационная работа удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 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.

Член-корреспондент Российской академии наук,
Доктор химических наук, профессор,
Заведующий лабораторией Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва

Ярославцев Андрей
Борисович

16.10.2021 г.

yaroslav@igic.ras.ru

Тел.: 8 910(481)2220

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр., 31

ФГБУН Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН

