

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного

учреждения науки «Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе» Российской академии наук

д.ф.-м.н.

П.Н. Брунков

«29» ноября 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Косовой Нины Васильевны
«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 Н.В. Косовой посвящена разработке и применению метода механической активации исходных веществ с применением высоконапряженных планетарных мельниц для получения наноразмерных электроактивных материалов металл-ионных аккумуляторов. Полученные продукты подвергались комплексному физико-химическому анализу для установления взаимосвязи между структурой, размером частиц и их электрохимическими свойствами.

Результаты диссертационной работы оформлены в виде научного доклада, который является обзором 30 статей автора, опубликованных в последние 10 лет в научных журналах, относящихся к первому и второму квартилям. Объем обзора – 48 печатных страниц, он содержит 23 рисунка, список цитируемой литературы – 40 наименований.

Как показывает анализ литературы, механохимический метод является альтернативой более трудоемким и дорогостоящим растворным методам и

позволяет получить новые электроактивные материалы для металл-ионных источников тока с уникальными электрохимическими свойствами. С этой точки зрения **актуальность** исследования, предпринятого Н.В. Косовой, не вызывает сомнений. Актуальность работы также подтверждается большим количеством грантов РФФИ и РНФ, присужденных исследованию на различных этапах его выполнения.

К числу наиболее важных результатов диссертационной работы Н.В. Косовой, определяющих ее **научную новизну**, могут быть отнесены следующие:

- предложено использование механической активации для создания новых композиционных катодных материалов на основе двух активных составляющих ($\text{LiCoO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ и др.) с целью улучшения их электрохимических характеристик (мощности) и устойчивости при многократном окислении-восстановлении;
- впервые предложено использование метода механической активации для создания катодных материалов с пористой структурой, что повышает площадь контакта электрода с электролитом и ускоряет процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов щелочных металлов;
- определены оптимальные условия синтеза с применением механической активации и проведены сравнительные структурные и электрохимические исследования натрийсодержащих катодных материалов.

Таким образом, **диссертационная работа расширяет фундаментальные знания** об особенностях структуры и электрохимических свойствах наноструктурированных катодных материалов, полученных с применением механической активации, а также о предпочтительных механохимических реакциях их получения.

Практическая значимость диссертационной работы Н.В. Косовой состоит в том, что она вносит вклад в область прикладной механохимии как

метода получения различных наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных источников тока. Практическая ценность работы подтверждена внедрением результатов в ряде российских и зарубежных предприятий, а также наличием 6 патентов. Необходимо также отметить и значимость полученных автором результатов в области механохимии для практического применения в образовательной области; полученные данные могут быть включены в учебники по химической технологии.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертации

Для проведения исследований в рамках диссертационной работы автором применен набор современных физико-химических методов исследования. Согласование результатов, полученных с помощью различных методик, является весомым аргументом в пользу достоверности полученных результатов. Выводы, сделанные автором на основании данных результатов, подкреплены квалифицированным теоретическим анализом с рассмотрением альтернативных теорий; обоснованность выводов диссертации не вызывает сомнений.

Замечания по диссертационной работе

1. Два из восьми защищаемых положений (стр. 9, 10) вряд ли нуждаются в защите:

- «Комплексное исследование кристаллической и локальной структуры, морфологии, проводящих и электрохимических свойств синтезированных литий- и натрийсодержащих катодных материалов... позволяет провести их сравнительный анализ и выявить наиболее перспективные катодные материалы.» (положение 3).

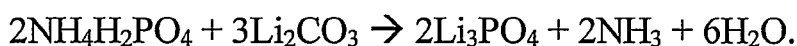
- «Для получения натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных соединений, обладающих невысокой термической устойчивостью следует применять низкотемпературные методы... для предотвращения разложения.» (положение 7).

2. Вывод 1 (стр.39) неудачно сформулирован:

«Установлено, что **механическая активация на основе быстропротекающих 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.»

3. В разделе «Цитированная литература» ссылки даны без указания DOI.

4. В реакции на стр.17 присутствует ошибка:



5. Нарушена нумерация разделов в части «Содержание работы»: 1, 2 (1.1, 1.2, 1.3, 1.4), 3 (3.1, 2.2, 2.3), 4, ...

4. Неудачные выражения и термины:

- «**Механохимически стимулированный синтез**». Варианты: Механохимический синтез. Механически стимулированный синтез. Синтез с использованием механической активации.

- «... **недостатки могут быть преодолены путем достижения наноразмерности...**» (стр.2).

- «...большое внимание уделяется системам, **циклирующим** с участием многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов...» (стр. 2).

- «...обладающее самой высокой удельной емкостью среди известных соединений марганца **за счет участия многоэлектронных окислительно-восстановительных процессов.**» (стр. 6).

- «За период с 2012-2021 гг. получено 2 патента на изобретения Российской Федерации и 4 **международных патента**» (стр. 7). Понятия

«Международный патент», который бы действовал на территории всех стран не существует. Патенты действуют на территории только той страны, на которой они поданы и получены, за исключением Евразийского и Европейского патента. Среди приводимых патентов два являются российскими, остальные – **зарубежными**: два – патентами США, один – европейским. Кроме того, приведена международная заявка (WO).

- «В ходе циклирования одновременно исследовали изменение проводящих свойств на переменном токе и коэффициентов диффузии.» Диффузии чего в чем? (стр. 8).

- «Циклирование образцов проводили на установке Biologic VCS 805 в гальваностатическом режиме как в **Li**, так и в **Na** электрохимических ячейках» (стр. 9).

- **Метод МЭКП (ЭКП – эталонная контактная порометрия)** (стр. 30).

Следует отметить, что сделанные по материалу научного доклада замечания носят дискуссионный характер; они не затрагивают сути рецензируемой работы и не умаляют ее достоинств.

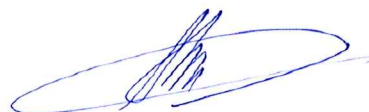
Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для использования в организациях, ведущих исследования в области катодных материалов металл-ионных аккумуляторов: Химический факультет МГУ, Сколтех, ИОНХ им. Курнакова РАН, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и др.

Таким образом, диссертационная работа Н.В. Косовой является самостоятельной завершенной научно-исследовательской квалификационной работой, в которой содержится решение крупной проблемы разработки и применения метода механической активации исходных веществ для

получения наноразмерных электроактивных материалов источников тока. 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., предъявляемым к диссертационным работам, представленным на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, а ее автор Нина Васильевна Косова заслуживает присуждения искомой степени.

Отзыв составлен ведущим научным сотрудником ФТИ им. А.Ф. Иоффе, д.х.н., профессором А.М. Тимоновым и обсужден на совместном семинаре лабораторий «Литий-ионные технологии» и «Новые функциональные материалы для химических источников тока» ФТИ им. А.Ф. Иоффе, который состоялся 22 ноября 2021 г.

Ведущий научный сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе, д.х.н., профессор Тимонов А.М.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия.

Телефон: +7 (812) 2972245 Факс: +7 (812) 2971017 e-mail: amtimonov@mail.ioffe.ru, <http://www.ioffe.ru>