ОТЗЫВ

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

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующие позиции среди химических источников тока, поскольку обладают высокой удельной энергией и длительным сроком службы. Расширение областей применения ЛИА требует увеличения их удельных энергетических характеристик и снижения стоимости. Улучшение энергетических свойств ЛИА может быть достигнуто за счет применения в качестве активных материалов положительных электродов полианионных катодных материалов, обладающих более высоким электродным потенциалом и структурной устойчивостью при длительном зарядно-разрядном циклировании. Как альтернатива активным материалам для ЛИА в диссертационной работе изучены натрий-ионные катодные материалы, применение которых позволит избежать проблем, связанных с дефицитом лития и его высокой стоимостью. Определены оптимальные условия синтеза с применением механической активации и проведены сравнительные структурные и электрохимические исследования натрийсодержащих катодных материалов на основе полианионных соединений (Na_2FePO_4F, $Na_2FeP_2O_7$, $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$, $Na_3V_2(PO_4)_3$, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$). Показано, что наиболее перспективным из них является $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$.

Недостатками полианионных катодных материалов являются низкие электронная и литий-ионная проводимости. Проблема низкой электронной и ионной проводимости электродных активных материалов может быть решена их допированием, поверхностным модифицированием и наноструктурированием.

В этой связи диссертационная работа Косовой Нины Васильевны, посвященная разработке механохимически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов и их модифицированию с целью улучшения функциональных характеристик, ***является актуальной и практически важной.***

Для ускорения процесса синтеза и уменьшения загрязнения материалом мелющих тел предложен ряд быстропротекающих реакций, включая кислотно-основные, реакции

селективного карботермического восстановления и реакции присоединения. Осуществлен прямой механохимический синтез нового катодного материала $Li_4Mn_2O_5$, обладающего наибольшей емкостью среди известных соединений марганца. С использованием разработанных подходов получен большой ряд литий- и натрийсодержащих наноструктурированных катодных материалов и детально, с использованием большого комплекса современных физико-химических методов, изучены их структурные и электрохимические свойства.

В качестве новых возможностей механохимического метода рассмотрен синтез композиционных катодных материалов на основе двух активных компонентов, а также получение пористых материалов, обеспечивающих высокую площадь контакта с электролитом, а, следовательно, и повышение скорости зарядно-разрядных процессов. Методами электрохимического и химического ионного обмена получен ряд смешанных натрий-литиевых катодных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Данная работа отличается не только теоретической, но и практической значимостью. За последние 10 лет (2012-2021 гг.) опубликовано 30 статей в журналах с квартилями 1 и 2. Результаты научных исследований легли в основу создания механохимических производств как на Российских (ПАО «Новосибирский завод химконцентратов», ООО «Катодные материалы»), так и на зарубежных предприятиях (SAFT (Франция), EVONIC (Германия)). Получено 2 патента РФ и 4 зарубежных патента. Труды Косовой Нины Васильевны хорошо известны научному сообществу, как в России, так и за рубежом, что указывает на их высокую научную ценность и востребованность.

К сожалению, в научном докладе отсутствуют сведения о составе электродов и электролитов в экспериментальных электрохимических ячейках, не представлены характеристики литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов с положительными электродами на основе синтезированных активных материалов, что не позволяет в полной мере судить об их достоинствах и недостатках. Тем не менее, высказанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе.

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.

Заведующий отделом электрохимической энергетики
Уфимского Института химии - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,

профессор (по специальности 02.00.04 – Физическая химия),
доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

_____ Колосницын Владимир Сергеевич

30.11.2021

Подпись В.С. Колосницына заверяю:
Ученый секретарь УфИХ УФИЦ РАН, доктор химических наук

_____ Гималова Фануза Арслановна

30.11.2021

Контактная информация:
Колосницын Владимир Сергеевич,
450054, Уфа, проспект Октября, 71, УфИХ РАН
Тел. (347) 235-58-00, E-mail: kolos@anrb.ru