

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Нефедовой Ксении Валерьевны на тему: «Синтез оксида литий-никель-марганец-кобальта для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в реакциях горения» по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки) на соискание ученой степени кандидата химических наук.

В настоящее время использование литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является основным способом электрохимического накопления и хранения энергии. При этом их эффективность и стабильность работы по-прежнему в значительной степени зависит от используемых электродных материалов. В этой связи важной задачей является как разработка новых электродных материалов, так и поиск подходов и способов получения уже известных решений. В диссертационной работе проведена адаптация метода растворного горения (от англ. «solution combustion synthesis») к синтезу материалов положительного электрода состава $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ (NMC). **Актуальность представленной работы** обусловлена отсутствием в Российской Федерации современного производства катодных масс для ЛИА и патентной защищенностью наиболее разработанных и эффективных решений. В этой связи разработка оригинального подхода к получению порошковых материалов на основе оксида литий-марганец-кобальта является перспективным способом решения существующей проблемы ввиду его простого аппаратного оформления, низкого энергопотребления, отсутствия сточных вод и др. Однако для практической реализации такого подхода требуется детальное исследование по классической для химии твердого тела формуле «состав – строение – свойства», которое было проведено в данной работе.

Представленная научно-квалификационная работа состоит из следующих разделов: введения, литературного обзора, экспериментальной части, основной части, заключения и выводов, приложения. В структуре работы присутствуют 4 главы; **работа** как по структуре, так и по содержанию **носит завершенный характер**. Весь материал изложен на 130 страницах и содержит 93 рисунка, 26 таблиц и список литературы из 149 названий. Во **введении** обоснована актуальность и сформулированы цель и задачи исследования, указана научная новизна, приведены основные положения, выносимые на защиту. **В первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены особенности строения и функционирования ЛИА и соответствующих катодных материалов, приведена информация о методах получения, особенностях строения и функциональных свойствах оксида литий-никель-марганец-кобальта. **Во второй главе** представлена информация об условиях синтеза оксида литий-никель-марганец-кобальта, экспериментальных и расчетных методах исследования полученных порошков, а также о параметрах их электрохимических испытаний. **В третьей главе** приведены основные результаты, связанные с исследованием особенностей формирования и строения порошков оксида литий-никель-марганец-кобальта в условиях реакций горения, рассмотрены различные методические схемы осуществления такого синтеза, их физико-химические особенности и результаты. **В четвертой главе** приведены основные результаты электрохимических испытаний полученных катодных материалов на основе оксида литий-никель-марганец-кобальта. В завершении работы представлены **заключение** и выводы, которые базируются на основных результатах проведенной работы, а потому являются обоснованными и убедительными.

Выносимые на защиту научные положения и выводы диссертационной работы **достоверны и обоснованы**. Научные положения четко и ёмко сформулированы на основе результатов и выводов по проделанной работе. **Надежность** полученных соискателем

результатов обеспечена использованием современных теоретических и экспериментальных методов исследования, согласованностью полученных оригинальных расчетных и экспериментальных результатов, применением современных синтетических и аналитических методов, а также программных комплексов и продуктов. Использованный комплекс методов физико-химического анализа включает просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, энергодисперсионный рентгеновский анализ, рентгеновскую дифрактометрию, синхронный термический анализ, адсорбционно-структурный анализ и др. В работе присутствуют взаимодополняющие теоретические и экспериментальные подходы и методы. Объем полученных результатов и их содержание позволяет уверенно констатировать их **достаточность** для подведения заключения и выводов по работе. Широкая апробация содержательной части диссертации на известных научных мероприятиях, а также независимая экспертиза результатов при прохождении рецензирования опубликованных статей не оставляет сомнений в **достоверности и обоснованности выводов и практических рекомендаций** работы. По материалам диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 8 статей в изданиях, входящих в отечественные и международные системы цитирования и рекомендованных ВАК, получено 3 патента на изобретение. **Апробация работы** проведена на 21 российских и международных конференциях с широкой географией участия. **Практическая значимость работы** подтверждена ее частичным выполнением в рамках 4 хозяйственных договоров.

Научная новизна выполненного комплекса исследований заключается:

- в экспериментальном определении условий получения в реакциях горения и особенностей строения оксида литий-никель-марганец-кобальта;
- в исследовании влияния состава исходных растворов на температуру и скорость горения реакционных смесей, а также состав и строение продуктов этого процесса;
- в разработанном оригинальном способе снижения температуры горения растворов путем изменения состава реакционных смесей и в вариантных методиках одно- и двухступенчатого синтеза порошков оксида литий-никель-марганец-кобальта;
- в методике экранирования катодных порошков для ЛИА боратом лития с целью улучшения их электрохимических характеристик и в соответствующих ресурсных испытаниях опытных партий порошков.

Несомненным является определяющий **личный вклад** соискателя в разработку научной проблемы. Так, автором работы был выполнен синтез материалов на основе смешанного оксида литий-никель-марганец-кобальта, анализ профилей горения при синтезе из растворов, комплексный физико-химический анализ полученных продуктов, а также подготовка и проведение электрохимических испытаний. Таким образом, все основные результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии, проанализированы и обсуждены совместно с научным руководителем, представлены в форме статей и тезисов докладов.

После внимательного ознакомления с диссертационной работой возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В аналитическом обзоре диссертации (Глава 1) много внимания уделено методам получения, строению и функциональным свойствам катодного материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ (NMC-111), однако отсутствует обоснование выбора сложного оксида литий-никель-марганец-кобальта именно этого состава. Из литературы известны катодные материалы и с другим соотношением d-элементов в составе (например, NMC-622, NMC-811 и др.). Что можно сказать о преимуществах и недостатках выбранного состава?

2. В экспериментальной части работы приведены результаты широкого набора методов исследования, включающий анализ температурного профиля горения реакционных смесей и синхронный термический анализ. Однако в обсуждении полученных результатов большинство заключений по результатам термических методов исследования носят качественный характер. Можно ли более четко описать химические и фазовые превращения, которые протекают в ходе синтеза NMC в реакциях горения и привести уравнения основных реакций?

3. При анализе особенностей строения полученных веществ соискателем проведено уточнение параметров кристаллической структуры оксида литий-никель-марганец-кобальта, однако отсутствует анализ уширения линий рентгеновской дифракции (определение областей когерентного рассеяния). С другой стороны, для полученных порошков проведен комплекс исследований по определению размера частиц (СЭМ, ПЭМ, седиментационный анализ). Сопоставляя полученные результаты, можно ли однозначно заключить о монокристаллической или поликристаллической структуре полученных микронных частиц NMC?

4. В тексте диссертации присутствуют опечатки, неточности и неудачные выражения.

Сделанные замечания не снижают значимость представленной диссертационной работы. На основании вышеизложенного **закключаю, что представленная диссертационная работа является завершённым исследованием** по актуальной тематике, которое выполнено на современном, профессиональном и высоком научном уровне, а представленные в ней результаты являются надежными, обоснованными и достоверными. Соискателем решена важная задача в области химии твердого тела по разработке методики и получению эффективных и стабильных катодных материалов для ЛИА на основе оксида литий-никель-марганец-кобальта, имеющая существенное значение для отрасли знаний «Химия и науки о материалах».

Считаю, что **диссертационная работа** по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов **удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842 (с изменениями на 18.03.2023), а ее автор Нефедова Ксения Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела (химические науки).**

Официальный оппонент

Попков Вадим Игоревич, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики Центра физики наногетероструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, кандидат химических наук (02.00.21 Химия твердого тела, 02.00.04 Физическая химия)

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Тел.: 8 (812) 297-2245. Адрес эл. почты: vadim.i.popkov@mail.ioffe.ru



13.10.2023 г.



Подпись Попкова В.И. удостоверяю
в отделе кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе



М.С. Буценко