ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе Жарова Никиты Владимировича «РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ФОСФАТА ЛИТИЯ-КОБАЛЬТА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7«Технология неорганических веществ»

Актуальность и основное направление исследований

В 21 веке литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали основным видом перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ), ЛИА активно вытесняют с рынка другие вторичные ХИТ, во многих областях техники.

Основные целевые характеристики ЛИА, такие, как энергоёмкость, мощность, циклируемость, безопасность, определяются свойствами катодных материалов. Новые катодные материалы для ЛИА активно разрабатываются в последнее время.

Особый интерес, в последнее время, вызывают двойные фосфаты лития и переходного металла, которые обладают целым рядом ценных свойств. Это, высокий циклический ресурс, достаточно высокая энергоёмкость, способность работать в интенсивных режимах. Характеристики этих материалов зависит от состава и физико-химических свойств получаемых порошков. Наибольший интерес в этом ряду оливинообразных структур представляет $LiCoPO_4$ (LCP). Его НРЦ в паре с литиевым электродом составляет 4,8В, кристаллическая структура достаточно стабильна. Плотность энергии LCP по различным оценкам приблизительно равна 800 Вт·ч/кг, что является чрезвычайно высоким показателем в ряду других катодных материалов для ЛИА. Автор отмечает, что LCP, как и другие двойные фосфаты лития и переходного металла, обладают низкой электронной и диффузионной проводимостью. Для решения данной проблемы и улучшения эксплуатационных характеристик LCP автор предлагает

пути решения проблемы в лабораторных синтезах. Автором предлагается ряд методов, позволяющих получать субмикронные порошки LCP с улучшенными электрохимическими характеристиками. В работе отмечается химическая нестабильность делитированной фазы $CoPO_4$, что приводит к деградации активного материала и быстрому снижению электрохимических характеристик LCP и разрушению электролита под действием сильного окислителя Co^{3+}. Предлагается решение этой проблемы путем создания композитных материалов со структурой ядро/оболочка, где в качестве ядра используется функциональный материал, а оболочка представляет собой высокопроводящее защитное покрытие, препятствующее прямому взаимодействию $CoPO_4$ с электролитом и улучшающее транспортные и электрохимические характеристики катодного материала. Все представленные подходы теоретически обоснованы и представляют интерес с точки зрения современного состояния технологии ЛИА.

Таким образом, следует заключить, что, данная работа, безусловно, обладает актуальностью.

Цель работы

Разработка физико-химических основ низкотемпературного, синтеза нанодисперсных композитных материалов LCP и допированных марганцем литий-кобальт фосфатов (LCMP) с заданной морфологией, текстурой и улучшенными электрохимическими характеристиками, а также комплексное физико-химическое исследование получаемых порошков и установление взаимосвязи между условиями синтеза LCP и его электрохимическими характеристиками.

Научная новизна работы

В диссертационной работе Жарова Н.В. разработан низкотемпературный метод синтеза катодных материалов ЛИА со структурой ядро/оболочка на основе LCP с улучшенными электрохимическими характеристиками. Научно обоснован и реализован режим низкотемпературного осаждения прекурсоров из

раствора, позволяющий получать целевые продукты, минуя образование промежуточных термодинамически устойчивых фаз.

Установлена зависимость между составом, концентрацией раствора и значением pH осаждения прекурсоров и их основными физико-химическими характеристиками. Доказано, что предложенный метод позволяет управлять морфологией, дисперсностью и текстурой кристаллов LCP, а также обеспечивает получение широкого ряда LCP, допированных изовалентными катионами (на примере марганца), и твердых растворов на их основе.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в процессе выполнения работы результаты позволяют существенно снизить временные и материальные затраты на производство высококачественных композитных катодных материалов ЛИА на основе двойных фосфатов лития и переходного металла кобальта и марганца.

Полученные теоретические и практические результаты могут быть положены в основу синтеза широкого ряда альтернативных катодных материалов, таких как двойные литированные фосфаты никеля, ванадия и др., со структурой ядро/оболочка, в том числе допированных изо- и гетеровалентными катионами в низкотемпературном режиме.

Достоверность

Положения и выводы диссертационной работы Н.В. Жарова достоверны. Достоверность подтверждается применением современных высокоточных методов физико-химического и электрохимического исследования полученных соединений и использованного аналитического оборудования. Основные результаты работы (синтез LCP в расплаве нитрата лития) защищены патентом РФ и опубликованы в ведущих российских научных журналах.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа В.Н. Жарова состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка сокращений и списка литературы из 193 библиографической ссылки. Текст работы изложен на 158 страницах, включает 47 рисунков и 22 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, формулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, указаны методология исследования, степень достоверности результатов, основные положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора, приведены данные о публикациях и апробации работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором подробно анализируются опубликованные данные об электрохимических свойствах электрохимических систем ЛИА. Рассмотрены методы синтеза электродных материалов для ЛИА.

Во второй главе приводится описание экспериментальных методов, приборов и оборудования: методики гальваностатического и потенциодинамического циклирования. Вторая глава даёт полное представление об экспериментальном уровне диссертационной работы, который можно признать соответствующим современному.

Третья глава посвящена синтезу LCP и изучению его электрохимических свойств и структурных особенностей.

Четвёртая глава посвящена изучению электрохимических свойств синтезированных LCP и LCMP

Каждая из перечисленных глав завершается выводами.

Заключение включает в себя обобщённые выводы по работе, констатируется разработка методики получения кобальтсодержащего прекурсора в низкотемпературном режиме, создание нового низкотемпературного способа синтеза катодного материала LCP (LCMP)., отмечается широкий спектр проведённых физико-химических, структурных и электрохимических исследований

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации определяются целесообразностью использования материалов работы для развития технологии литий-ионных аккумуляторов. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Институте физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и других образовательных и научных организациях. Результаты работы могут найти применение на производствах ЛИА.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы

Замечания по диссертационной работе Н.В. Жарова

1. Автор не представил в методической части работы методы сборки ячеек, в которых проводилось изучение электрохимического поведения материалов.

2. В работе представлены электрохимические характеристики для одного представительного образца каждого состава. Однако не указано, сколько параллельных электрохимических ячеек было собрано и протестировано для каждого материала, не приведены среднестатистические значения с указанием погрешностей измерений.

3. В экспериментальном разделе не показано аппаратурное оформление расплавных синтезов.

4. В работе акцентируется внимание на преимуществах метода синтеза в расплаве нитрата лития, но практически не обсуждаются его ограничения и недостатки. Например, не рассматривается вопрос о возможности образования нитрат-ионных комплексов с катионами переходных металлов в расплаве, что может влиять на стехиометрию конечного продукта. Не обсуждается, как метод работает с другими переходными металлами (например, с никелем или железом), которые могут образовывать более устойчивые комплексы с нитрат-ионом. Также не рассматриваются вопросы коррозионной стойкости реакционного оборудования при длительной эксплуатации в расплаве нитрата лития при 300

°C. Более полное описание ограничений метода позволило бы объективнее оценить его применимость для различных систем и условия масштабирования.

5. В тексте используется несколько терминов для обозначения одного и того же метода: "хронопотенциометрия" (стр. 59), "хронопотенциометрическое (гальваностатическое) циклирование" (стр. 107), "гальваностатическое циклирование" (стр. 61), "зарядо/разрядное циклирование" (стр. 107). Такое разнообразие терминов затрудняет восприятие и создает впечатление недостаточной терминологической дисциплины.

Изложенные замечания имеют, в общем, частный характер и не влияют на положительную оценку работы в целом.

Заключение

Диссертационная работа Н.В. Жарова «**Разработка физико-химических основ низкотемпературного синтеза композитных катодных материалов на основе двойного фосфата лития-кобальта для литий-ионных аккумуляторов**» полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 **«Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физико-химических основ технологии ЛИА.

Материалы диссертационной работы соответствует паспорту специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ», а её автор Жаров Никита Владимирович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по указанной специальности.

Официальный оппонент:
кандидат технических наук (специальность – 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии) Агафонов Дмитрий Валентинович, доцент, заведующий кафедрой технологии электрохимических

производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

«26» августа 2026 г. _____ Д. В. Агафонов

Сайт организации: http://technolog.edu.ru

Электронная почта: phti@lti-gti.ru

Почтовый адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, дом 26

Телефон: +7 812 4949339

Я, Агафонов Дмитрий Валентинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку. _____ Д. В. Агафонов

Подпись Агафонова Дмитрия Валентиновича
Начальник отдела кадров