ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационную работу **Жарова Никиты Владимировича**
на тему «Разработка физико-химических основ низкотемпературного синтеза композитных катодных материалов на основе двойного фосфата лития-кобальта для литий-ионных аккумуляторов»,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ

Актуальность выбранной темы. Диссертационная работа Жарова Н.В. посвящена решению актуальной задачи современного материаловедения – созданию высокоэффективных, безопасных и долговечных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). В условиях стремительного роста рынка портативной электроники, электротранспорта и систем накопления энергии, поиск альтернатив традиционным оксидным катодам, таким как $LiCoO_2$, становится критически важным. Двойной фосфат лития-кобальта ($LiCoPO_4$, LCP) обладает уникальными характеристиками: высоким рабочим потенциалом и теоретической энергоемкостью до 800 Вт·ч/кг. Однако его практическое применение сдерживается низкой электронной и ионной проводимостью, а также нестабильностью при высоких потенциалах, приводящей к деструкции электролита. Автор предлагает принципиально новый подход к решению этой проблемы: синтез композитных материалов со структурой ядро/оболочка in situ в расплаве нитрата лития. Это позволяет не только улучшить транспортные свойства, но и защитить активный материал от прямого контакта с агрессивной электролитной средой. Предложенный метод является низкотемпературным, малоотходным и масштабируемым, что подчеркивает его практическую значимость.

Общая характеристика и оценка содержания диссертационной работы.

Структура и оформление диссертации традиционны и соответствует предъявляемым к диссертационным работам требованиям. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка условных обозначений и списка литературы из 193 наименований, содержит 47 рисунков и 22 таблицы, изложен на 158 страницах машинописного текста.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, приведена степень разработанности, сформулированы цель и задачи работы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Также описаны методы исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведена информация о публикациях, апробации результатов и личном вкладе автора.

Первая глава содержит анализ литературы, посвященный современному состоянию проблемы создания катодных материалов для ЛИА. Рассмотрены основные классы катодных материалов, их преимущества и недостатки. Особое внимание уделено двойным фосфатам лития и переходных металлов, кристаллохимическим особенностям $LiCoPO_4$, проблемам низкой электронной и ионной проводимости, а также способам их преодоления, включая допирование и

создание защитных покрытий. Проанализированы существующие методы синтеза LCP и обоснована перспективность низкотемпературного синтеза в солевых расплавах. Приведенный литературный обзор свидетельствует о том, что автор владеет тематикой, в которой работает, компетентна в выборе методов синтеза материалов и способен проводить анализ по проблеме исследования.

В главе 2 приведены характеристики используемых реактивов, подробно изложены методики синтеза аммонийных прекурсоров $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ методом осаждения из водных растворов и получения целевых порошков $LiCoPO_4$ в расплаве нитрата лития. Представлены методы физико-химического анализа (РФА, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопия, БЭТ-анализ), а также электрохимические методы исследования (циклическая вольтамперометрия и гальваностатическое циклирование). Описана методика сборки и тестирования макетов полуячеек типоразмера CR2032.

В третьей главе представлены результаты синтеза и физико-химического исследования полученных материалов. Изучены условия осаждения прекурсоров $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ и установлено влияние концентрационных условий, pH и температуры на их морфологию, дисперсность и фазовый состав. Предложены механизмы химических реакций, протекающих при различных значениях pH. Исследован процесс трансформации прекурсоров в целевой продукт в расплаве $LiNO_3$, охарактеризованы фазовый состав, параметры кристаллической решетки, локальная структура, морфология и гранулометрический состав полученных порошков LCP. Показана возможность формирования защитной композитной оболочки Li_3PO_4–$Li_xCo_yO_2$ непосредственно в процессе синтеза (*in situ*). Продемонстрирована универсальность разработанного подхода на примере синтеза Mn-допированных LCP ($LiCo_{1-x}Mn_xPO_4$) и твердого раствора $LiCo_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$. Представлена принципиальная технологическая схема получения целевых продуктов.

В четвертой главе приведены результаты электрохимических испытаний синтезированных материалов. Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования исследованы зарядно-разрядные характеристики LCP и допированных марганцем литий-кобальт фосфатов (LCMP), установлены механизмы интеркаляции/деинтеркаляции лития, оценены разрядная емкость, кулоновская эффективность и циклический ресурс. Показано, что электрохимические свойства определяются дисперсностью, морфологией и текстурой кристаллов полученных порошков. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов лития и установлен диффузионный контроль электрохимических процессов. Проведен сравнительный анализ с литературными данными, подтверждающий преимущества разработанного метода.

В заключении обобщены основные результаты работы, сформулированы ключевые выводы, подтверждена эффективность предложенного низкотемпературного метода синтеза композитных катодных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

Диссертация и автореферат изложены на русском языке последовательно и грамотно. Результаты и выводы работы логически выстроены. В результате

проведенных соискателем исследований достигнута поставленная в работе цель и решены все задачи. Это отражено в выводах.

Автореферат достоверно передает основное содержание работы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработаны основы нового низкотемпературного метода синтеза катодных материалов литий-ионных аккумуляторов со структурой ядро/оболочка на основе двойного фосфата лития-кобальта с улучшенными электрохимическими характеристиками путем направленной трансформации $NH_4Co_xMn_{1-x}PO_4 \cdot H_2O$ в целевой продукт в расплаве нитрата лития.

2. Предложен, научно обоснован и экспериментально реализован режим низкотемпературного осаждения прекурсоров из раствора, обеспечивающий получение целевых продуктов без образования промежуточных термодинамически устойчивых фаз.

3. Установлены корреляционные зависимости между составом и концентрацией раствора, значением pH осаждения прекурсоров и их основными физико-химическими характеристиками.

4. Доказано, что предложенный метод позволяет управлять морфологией, дисперсностью и текстурой кристаллов $LiCoPO_4$, а также позволяет получать широкий ряд $LiCoPO_4$, допированных изовалентными катионами (на примере марганца), и твердых растворов на их основе.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о низкотемпературном синтезе в солевых расплавах, а также о взаимосвязи «условия синтеза – структура – электрохимическими характеристиками» для катодных материалов LCP и LCMP.

Практическая значимость полученных результатов заключается в снижении временных и материальных затрат на производство качественных композитных катодных материалов ЛИА на основе двойных фосфатов лития и переходного металла (кобальта, марганца). Предложенная технология является малоотходной (возможна рециркуляция $LiNO_3$) и энергоэффективной, что снижает себестоимость производства катодных материалов. Метод позволяет получать материалы с высокой разрядной емкостью 1 цикла (до 129 мА·ч/г для $LiCoMnPO_4$, допированного 2% марганца) и улучшенной циклической стабильностью по сравнению с аналогами, полученными другими методами. Результаты могут быть масштабированы и использованы для получения широкого ряда других фосфатов (Ni, V, Fe) с конфигурацией ядро/оболочка.

Обоснованность и достоверность представленных данных, а также выводов и научных положений, сформулированных в диссертации, базируется на использовании современных методов исследования (РФА, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопия, БЭТ-анализ), а также электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование) и оборудования, воспроизводимости полученных данных, апробации работы на научных конференциях различного уровня. Автором исследованы серии образцов (LCP1–LCP6, LCMP1–LCMP4) с варьированием условий синтеза, что позволило установить четкие корреляции между условиями получения, структурой и

свойствами материалов. Сформулированные в диссертации научные положения и выводы являются логичным следствием полученных экспериментальных данных. Результаты, полученные соискателем, согласуются с основными научными представлениями в области технологии неорганических веществ и электрохимии. Основные технологические результаты работы защищены патентом РФ (Патент № 2794175 C1 Российская Федерация, МПК C01B 25/30, C01B 25/45, C01B 25/37. Способ получения двойного ортофосфата лития и переходного металла : № 2022120287 : заявл. 22.07.2022 : опубл. 12.04.2023 / М. В. Маслова, В. И. Иваненко, Н. В. Жаров). Результаты диссертации также отражены в трех научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Web Of Science и Scopus, шести тезисах докладов, представленных на Всероссийских и международных конференциях.

При оценке работы возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. В диссертации предложено, что оболочка Li_3PO_4–$Li_xCo_yO_2$ образуется в результате окисления приповерхностного слоя нитрат-ионом (реакция 2.5). Как оценивается её точный химический состав, и почему окисление прекращается на наноразмерном уровне, а не протекает по всему объему кристалла? Есть ли экспериментальные подтверждения (кроме ПЭМ) того, что это именно композитная пленка, а не просто смесь фаз?

2. Для образца LCMP4 (10% Mn) наблюдается аномальное изменение формы зарядно-разрядных кривых (потеря четкого плато при разряде). Автор связывает это с равномерным распределением допанта. Может ли это быть связано с искажением структуры из-за эффекта Яна-Теллера для Mn^{3+}, образующегося при заряде, и как это влияет на расчет коэффициентов диффузии для LCMP по сравнению с LCP?

3. В таблице 4.3 автор сравнивает свои результаты с литературными для допированных материалов. Однако условия тестирования (ток, электролит, конструкция ячейки) в приведенных источниках отличаются. Для объективности следовало бы провести более детальное сравнение или указать на эти различия более явно.

4. В способе получения указано, что «… производился синтез прекурсора $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ … при температуре 80 °С или при комнатной температуре» (стр. 55). Однако, как известно, температура сильно влияет на кинетику процесса и может повлиять на дисперсность. Необходимо уточнить температуру проведения данной технологической операции.

5. Насколько важно для предложенного метода использование именно нитрата лития и можно ли заменить его на другие литиевые соли (хлориды, сульфаты) для удешевления процесса, или это принципиальное условие для протекания реакции и формирования оболочки?

6. В тексте диссертации и в таблицах встречаются стилистические неточности и повторения (например, в таблице 4.5 дублируются данные по емкости и эффективности, ранее были приведены в табл. 4.1, 4.2).

Приведенные вопросы и замечания не имеют критического характера и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Жарова Н.В. является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, и содержит решение важной научно-технической задачи – разработки физико-химических основ создания высокоэффективных катодных материалов на основе $LiCoPO_4$. Тема и содержание работы соответствуют пунктам 1, 4, 8 паспорта специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

По представленным результатам и выводам, научной новизне, практической значимости диссертационная работа по теме «Разработка физико-химических основ низкотемпературного синтеза композитных катодных материалов на основе двойного фосфата лития-кобальта для литий-ионных аккумуляторов» соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции, в части соответствия критериям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации, Жаров Никита Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:
доктор технических наук (2.6.7. Технология неорганических веществ),
доцент, профессор кафедры общей и неорганической химии
химического факультета Федерального государственного автономного
образовательного учреждения «Южный федеральный университет».

Баян Екатерина Михайловна

17 августа 2026 г.

Адрес места работы: 344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».
Контактные данные: тел. +7(863)3051990, e-mail: ekbayan@sfedu.ru.

Я, Баян Екатерина Михайловна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Баян Екатерины Михайловны
заверяю:

Главный ученый секретарь О.С. Мирошниченко