Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

119049, г. Москва, пр-кт Ленинский, д. 4, стр. 1
Телефон: +7 495 955-00-32, факс +7 499 236-21-05
E-mail: kancela@misis.ru,
https://misis.ru/university
ОКПО 02066500, ОГРН 1027739439749
ИНН/КПП 7706019535/ 770601001

Врио ректора НИТУ МИСИС
к.т.н., доцент И. М. Исаев

«___» _____ 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

На диссертационную работу

Жарова Никиты Владимировича

«Разработка физико-химических основ низкотемпературного синтеза композитных катодных материалов на основе двойного фосфата лития-кобальта для литий-ионных аккумуляторов»

на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 2.6.7 “Технология неорганических веществ”

Актуальность темы исследования. Диссертация Жарова Н.В. посвящена разработке нового способа синтеза нанодисперсных композитных материалов со структурой ядро/оболочка на основе литированных фосфатов кобальта (LCP), включая допированные марганцем литий-кобальт фосфаты (LCMP), в среде расплава нитрата лития. Предложенный метод позволяет получать широкий ряд композитных катодных материалов, в том числе допированных изо- и гетеровалентными катионами в низкотемпературном режиме. Композитная оболочка представляет собой наноразмерную проводящую пленку, которая формируется в процессе прямого синтеза и предотвращает прямой контакт активного функционального материала с компонентами электролита, тем самым улучшая его электрохимические свойства и увеличивая циклический ресурс материала. С учетом подбора стабильного электролита получаемые порошки могут быть использованы в качестве безопасных высокоэнергоемких катодных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с увеличенным циклическим ресурсом и составить конкуренцию

коммерциализированным аналогам. Разработанный подход является экологичным и малозатратным и может быть масштабирован до промышленного производства без использования дорогого высокотехнологичного оборудования и материалов. Актуальность работы также заключается в том, что для синтеза целевых соединений может быть использовано сырье Кольской минерально-сырьевой базы, а предлагаемая методика синтеза может способствовать обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации.

Структура и содержание работы. Диссертация содержит введение, 4 главы, выводы и список цитируемой литературы. Материал изложен на 157 страницах и содержит 47 рисунков, 22 таблицы и список литературы из 190 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, определены цели и задачи выполняемой работы, ее научная новизна, указаны методы и методология исследования, теоретическое и практическое значение полученных результатов и определены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научной литературы, в котором приведены сведения о принципе работы ЛИА, основных электрохимических характеристиках и параметрах, описывающих производительность ЛИА, а также требованиях, предъявляемых к материалам ЛИА. Приведен обзор современных функциональных материалов ЛИА, указаны их физико-химические и структурные особенности, преимущества и недостатки, на основании чего обоснован выбор высоковольтового LCP в качестве объекта исследования. Описан ряд методов и подходов, позволяющих улучшить качество катодных материалов, среди которых: синтез композитных материалов с структурой ядро/оболочка, катионное допирование, морфологический и гранулометрический контроль. Приведен краткий обзор современных методов синтеза катодных материалов, указаны преимущества и недостатки каждого из описанных подходов, приведена сравнительная характеристика LCP, полученного различными методами. На основании литературного обзора сформулированы выводы, которые легли в основу разработки низкозатратного, энергоэффективного, масштабируемого метода синтеза LCP с конфигурацией ядро/оболочка с улучшенными электрохимическими характеристиками по сравнению с известными аналогами.

Во второй главе приведен перечень используемых в работе материалов и реактивов, описаны основные этапы предложенного метода получения LCP в расплаве нитрата лития с конфигурацией ядро/оболочка.

В третьей главе представлены результаты исследований синтеза и физико-химических характеристик полученных аммонийных прекурсоров и целевых соединений, включая допированные марганцем литий-кобальт фосфаты.

Проведенные исследования показывают, что для получения высокодисперсных текстурированных целевых порошков LCP предпочтительно использовать высокодисперсные прекурсоры с соответствующей текстурой кристалла и морфологией. Для синтеза целевых прекурсоров был выбран метод соосаждения из раствора. Изучено влияние концентрационных условий осаждения и значений pH на скорость зародышеобразования и рост кристаллов. Исследованы механизмы реакции получаемых прекурсоров. Впервые научно обоснован и реализован режим низкотемпературного осаждения прекурсоров из раствора, позволяющий получать целевые продукты в низкотемпературном режиме, минуя образование промежуточных термодинамически устойчивых фаз. Установлена зависимость между составом, концентрацией раствора и значением pH осаждения прекурсоров и их основными физико-химическими характеристиками. Предложена принципиальная схема получения целевых соединений в низкотемпературном режиме в среде расплава нитрата лития. Проведена комплексная физико-химическая оценка полученных соединений. Показано, 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.

В четвертой главе представлены результаты электрохимического исследования полученных материалов методами зарядо/разрядного гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Установлена зависимость электрохимических характеристик и циклического ресурса полученных катодных порошков от их дисперсности, морфологии и текстуры кристаллов. Возможность направленного регулирования структурно-фазовой организации полученных литий-кобальт фосфатов позволила существенно улучшить электрохимические свойства катодных материалов по сравнению с аналогами, полученными альтернативными методами. На основании результатов ЦВА рассчитаны коэффициенты диффузии ионов лития для материалов, продемонстрировавших лучшие электрохимические характеристики. Показано, что значения коэффициентов диффузии на 1-2 порядка превышают значения, описанные в литературе для данного класса соединений, что также подтверждает наличие и защитную функцию оболочки на поверхности частиц синтезированных материалов.

Диссертация завершается заключением, в котором изложены основные выводы, соответствующие проведенным исследованиям диссертанта.

Автореферат диссертации полностью соответствует тексту диссертации и оформлен в соответствии с рекомендациями ВАК.

Научная новизна исследования заключается в получении следующих результатов:

1. Впервые разработан низкотемпературный метод синтеза катодных материалов литий-ионных аккумуляторов со структурой ядро/оболочка на основе литий-кобальт фосфатов с улучшенными электрохимическими характеристиками путем направленной трансформации прекурсоров общего состава $NH_4Co_xMn_{1-x}PO_4 \cdot H_2O$ в целевой продукт в среде расплава нитрата лития.
2. Впервые научно обоснован и реализован режим низкотемпературного осаждения (при температуре 20-25 °С) прекурсоров из раствора, позволяющий получать целевые продукты, минуя образование промежуточных термодинамически устойчивых фаз.
3. Установлена зависимость между составом, концентрацией раствора и значением pH осаждения прекурсоров и их основными физико-химическими характеристиками.
4. Доказано, что предложенный метод синтеза позволяет управлять морфологией, дисперсностью и текстурой кристаллов получаемых порошков, а также обеспечивает возможность получения широкого ряда литий-кобальт фосфатов, допированных изовалентными катионами (на примере марганца), и твердых растворов на их основе.

Практическая значимость исследования заключается в следующем:

Полученные в процессе выполнения работы результаты могут быть использованы для синтеза, проводимого в низкотемпературном режиме, широкого ряда электродных материалов литий-ионных аккумуляторов со структурой ядро/оболочка на основе двойных фосфатов лития и переходного металла (железа, марганца, никеля, кобальта) с улучшенными электрохимическими характеристиками как в чистом в виде, так и в виде допированных соединений и твердых растворов на их основе. Результаты выполненного электрохимического анализа полученных порошков подтверждают возможность использования синтезированных материалов в качестве высокопроизводительных катодов литий-ионных аккумуляторов, с учетом подбора устойчивого к окислению электролита во всем диапазоне рабочих потенциалов катода.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных высокоточных методов физико-химического и электрохимического исследования полученных соединений и использованного аналитического оборудования. Основные физико-химические методы исследования – порошковая дифрактометрия с уточнением по Ритвельду, Фурье ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Основные электрохимические методы – гальваностатическое зарядо-разрядное

циклирование и циклическая вольтамперометрия. Результаты работы (синтез литий-кобальт фосфатов в расплаве нитрата лития) защищены патентом РФ и опубликованы в ведущих российских научных журналах. Математическая и графическая обработка данных осуществлялась в программе Origin.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа соответствует пункту № 1 направления исследовательской научной специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Технологические процессы получения неорганических продуктов: солей, кислот и щелочей, минеральных удобрений, изотопов и высокочистых неорганических продуктов, катализаторов, сорбентов, неорганических препаратов», пункту №4 направления исследований «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты», пункту № 5 направления исследований «Экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе, способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ» и пункту № 8 направления исследований «Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов».

Замечания и рекомендации по автореферату и диссертационной работе:

1. Недостаточно изучен механизм массовой кристаллизации прекурсоров. Нет данных зависимости гранулометрического состава полученных соединений от времени синтеза.
2. В работе нет данных о тепловом и материальном балансе процесса синтеза целевых соединений.
3. При оценке электрохимических характеристик полученных катодных материалов использовались электролиты с разным составом. Нет сведений о том, каким образом состав электролита влияет на электрохимические свойства анализируемых материалов.
4. Неопределённость при оценке эффективной площади поверхности электрода, участвующей в диффузионном переносе, может приводить к существенному отклонению расчётных значений коэффициента диффузии ионов лития от его фактической величины.

Сделанные замечания носят уточняющий характер и не влияют на общую положительную оценку диссертации Н.В. Жарова. Работа выполнена на высоком

научном уровне и соответствует пунктам 1, 4, 5, 8 паспорта специальности 2.6.7 «Технология неорганических веществ». Считаю, что диссертация полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским работам, по актуальности, новизне и практической значимости исоответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Диссертация Жарова Н.В. и автореферат диссертации рассмотрены, отзыв сформулирован и одобрен на заседании кафедры цветных металлов и золота НИТУ МИСИС, протокол № 1 от 31 августа2026 г.

Отзыв на диссертационную работу Жарова Н.В.
составил доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой цветных металлов и золота



В.П. Тарасов

Реквизиты организации:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1.
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
Телефон: +7 495 955-00-32, факс +7 499 236-21-05
E-mail: kancela@misis.ru, https://misis.ru/university



Подпись Тарасова В.П. заверяю.
Начальник отдела кадров НИТУ МИСИС
Масленникова И.В.
«31» 08 2026 г.