

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Подгорновой Ольги Андреевны**
«Синтез, структура и электрохимические свойства катодных
материалов на основе LiCoPO_4 », представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.21 - Химия твердого тела.

Разработка электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов является одной из крайне актуальных задач современного материаловедения. Материалы на основе двойного фосфата лития и кобальта LiCoPO_4 со структурой оливина представляют большой интерес в качестве катодных материалов из-за большей относительно оксида LiCoO_2 безопасности, и высокого рабочего потенциала (~ 4.8 В). Преодоление ограничений, связанных с низкой электропроводностью LiCoPO_4 и нестабильностью при циклировании, открывает перспективы создания высоковольтных катодных материалов.

В ходе работы была разработана методика твердофазного синтеза катодных материалов на основе LiCoPO_4 , твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) и композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Проведена аттестация структуры, морфологии и электрохимических свойств. Получены материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками. Для $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ установлено изменение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития от двухфазного, характерного для чистых LiCoPO_4 и LiFePO_4 , на однофазный. Несмотря на несомненно высокий уровень, работа не лишена и некоторых недостатков. В частности:

1. Изменение механизмов интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития от двухфазного на однофазный для допированных фосфатов лития с переходными металлами в общем случае отмечалось в ряде работ, в том числе в наших работах и работах Антипова Е.В.

2. Стр. 8,9. Автор использует для получения LiCoPO_4/C различные исходные кобальтсодержащие реагенты (CoO , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 ,

Co(OH)₂), карбонат лития, гидрофосфат аммония и сажу П-277. По данным автора, все полученные при 750°C образцы являются однофазными и наноразмерными (размер частиц ~ 100-200 нм).

По утвержденным указом Президента РФ нормам, образцы с таким размером нельзя называть наноразмерными. Хотелось бы уточнить, как коррелируют между собой данные о размере частиц, полученные с помощью СЭМ, ПЭМ и РФА? Можно ли сделать вывод, что используемый кобальтсодержащий реагент не влияет на фазовый состав и морфологию конечного продукта?

3. Параметры элементарной ячейки принято приводить с погрешностями. Хотелось бы понять причину столь сильного расхождения параметров с литературными данными, приведенными на рисунках 6,12. Для спектров ЯМР принято говорить о положении максимума, а не центра тяжести. Непонятно почему приведенные на рисунке 5 спектры имеют столь различный вид и ширину. Почему интенсивность вращательных сателлитов на некоторых из них больше интенсивности основных линий? Стоит ли использовать спектроскопию ЯМР для того, чтобы подтвердить то, что ковалентность связи Р-О-М значительно выше, чем связи Li-О-М.

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования. Подгорновой О.А. опубликовано 4 статьи в научных журналах. Результаты работы были представлены на ряде российских и международных конференций.

Диссертационная работа Подгорновой Ольги Андреевны «Синтез, структура и электрохимические свойства катодных материалов на основе LiCoPO₄», отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, № 842 (ед. от 30.07.2014) «О порядке присуждения ученых степеней» (вместе с «Положением о присуждении ученых степеней»), а ее автор Подгорнова Ольга Андреевна заслуживает присуждения искомой

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 –
Химия твёрдого тела.

Заведующий лабораторией ионики
функциональных материалов Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии РАН, чл.-корр. РАН

Ярославцев
Андрей Борисович

Почтовый адрес 119991, г. Москва, Ленинский
проспект, д. 31. Тел. +7(495) 952-24-87,
Факс +7(495) 954-12-79
E-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Старший научный сотрудник лаборатории
ионики функциональных материалов Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии РАН, кандидат химических наук

Новикова
Светлана
Александровна

Почтовый адрес 119991, г. Москва, Ленинский
проспект, д. 31. Тел. +7(495) 952-24-87,
Факс +7(495) 954-12-79
E-mail: novikova@igic.ras.ru

27.09.2016

Подпись руки тов. *Ярославцев А.Б.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН



Новиковой С.А.