

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Подгорновой Ольги Андреевны на тему «Синтез, структура и электрохимические свойства материалов на основе LiCoPO_4 », представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Специальность 02.00.21 – Химия твёрдого тела

Диссертационная работа Подгорновой О.А. посвящена решению актуальной задачи - разработке механохимического метода синтеза и исследованиям новых катодных активных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе соединения LiCoPO_4 – LiCoPO_4/C , $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$), $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$).

Автором разработана методика твердофазного синтеза с использованием механической активации наноразмерного LiCoPO_4/C со структурой оливина с использованием различных прекурсоров кобальта. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) во всем диапазоне концентраций. На основании проведенных электрохимических исследований сделан вывод, что оптимальными характеристиками катодного материала обладает состав $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$.

Благодаря использованию комплекса аналитических методов автору удалось провести систематическое исследование и установить ряд важных закономерностей, связывающих «состав-структуру-свойство» синтезированных твёрдых материалов.

Среди прочего хотелось бы отметить:

- изменение параметров элементарной ячейки при варьировании степени замещения атомов кобальта железом;

- замещение половины атомов Co на атомы Fe ($\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$) приводящее к изменению механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития от двухфазного, характерного для соединений LiCoPO_4 и LiFePO_4 на однофазный;

- образование композита $\text{LiCoPO}_4 / \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при добавлении V_2O_5 в смесь реагентов, используемых для получения LiCoPO_4 , с введением небольшой доли атомов ванадия в структуру LiCoPO_4 .

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований.

По тексту автореферата имеются следующие замечания;

Даётся расшифровка не всех обозначений. Например, названия методов ЭДС (стр. 10) и EDX (стр. 18) по-видимому тождественны. Нет расшифровки названия метода NEXAFS (ближняя (околопороговая) тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) и ПГС – пространственная группа симметрии.

Известно, что ввиду низкой электронной проводимости материалов со структурой оливина их покрывают проводящим слоем углерода. В автореферате есть упоминание о присутствии углерода в разрабатываемом материале LiCoPO_4/C (стр. 8). Однако, нет данных о его количестве в образцах серии LiCoPO_4/C и нет информации о наличии углерода в образцах других серий – $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ и $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Учитывая, что форма зарядных/разрядных кривых зависит от содержания углерода в образцах (электронной проводимости материала), хотелось бы узнать производился ли контроль его содержания.

Формулировка «влияние модифицирования LiCoPO_4 ванадием» (стр. 16) на наш взгляд является не точной, поскольку в обсуждении результатов идёт речь, как о введении ионов ванадия в структуру LiCoPO_4 , так и об образовании композита «ядро (LiCoPO_4) – оболочка ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)».

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления от выполненной работы. Учитывая актуальность темы диссертации, новизну и практическую значимость результатов, можно заключить, что данная диссертация в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым и кандидатским диссертациям, а её автор Подгорнова Ольга Андреевна заслуживает присуждение ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Жданов Василий Валериевич

Заведующий лабораторией литий-ионных технологий

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Адрес: 194021 г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

тел.+7(812)297-97-87

E-mail: v_zhdanov@list.ru



Handwritten signature in blue ink.