

Отзыв
на диссертационную работу
Кохметовой Сауле Талгатовны
«Новые катодные материалы для натрий-ионных батарей», представленную на
соискание степени доктора философии PhD по специальности «БД072000 –
Химическая технология неорганических веществ»

Стремление к чистой энергии и эффективному хранению энергии стало сегодня одним из главных тенденций устойчивого развития человечества. Наиболее многообещающими в этом смысле являются химические источники тока, среди которых наибольшую популярность завоевали литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) благодаря своим эксклюзивным характеристикам. Однако стоимость и значимая ограниченность ресурсов лития вызывают все большую озабоченность. В связи с этим в последнее время внимание ученых переключилось на натрий-ионные аккумуляторы (НИА, SIB), механизм работы которых аналогичен LIB. При этом натрий занимает 4-е место по распространению в земной коре, стоимость прекурсоров на его основе весьма низкая, что особенно актуально для крупногабаритной техники.

Однако натрий имеет гораздо больший ионный радиус, чем литий (102 мкм по сравнению с 76 мкм), что приводит к медленной кинетике и большим структурным изменениям в материалах электродов во время циклов интеркаляции/деинтеркаляции. Следовательно, материалы электродов для НИА должны иметь хорошо спроектированную структуру для достижения высоких электрохимических характеристик.

В случае натрий-ионных батарей основное ограничение в достижении электрохимически приемлемых характеристик кроется в природе катодных материалов, большая часть из которых обладает низкими проводящими свойствами. Данная проблема может быть решена несколькими способами: введение электропроводящих добавок, уменьшение размера частиц и допирование поливалентными металлами. Однако данные меры могут приводить к уменьшению теоретической плотности энергии. Кроме того, диэлектрическая природа материалов не позволяет обеспечить высокую степень проработки при высоких плотностях токов заряда-разряда. Поэтому поиски наиболее подходящих катодных материалов с приемлемыми электрохимическими показателями все еще остаются актуальными.

Диссертационная работа Кохметовой С.Т. посвящена разработке методов синтеза новых материалов $Ka_{2-x}Na_xMn_2(SO_4)_3$ ($x=0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$) структуры лангбейнита и $NaFe(SO_4)_{1,5}A_{0,5}$ ($A= SO_4, SeO_4, PO_3F, HPO_4$) структуры эльДФеллита и проверке возможности их использования в качестве катодных материалов натрий-ионных аккумуляторов. При выборе данных материалов в качестве претендентов на роль катода диссертант исходила из следующих предпосылок. Известно, что сульфатные полианионные материалы обладают достаточно высоким напряжением. Среди существующих элементов, образующих анион XO_4 , сера обладает наибольшей электроотрицательностью, что в значительной степени усиливает поляризацию связи переходный металл-кислород и, как следствие, увеличивает разницу потенциала между парами Fe^{3+}/Fe^{2+} и Li^+/Li или Na^+/Na . Было предложено провести анионное допирование материала $NaFe(SO_4)_2$ структуры эльДФеллита изоструктурными анионными допантами SeO_4, HPO_4, PO_3F , так как расчетными методами ранее показано, что равновесный потенциал и другие показатели этого материала можно увеличить допированием другими частицами.

Кроме того, среди малоизученных сульфатных материалов следует выделить $K_2M_2(SO_4)_3$ (где М – переходный металл) со структурой лангбейнита. Данный материал по своей структуре близок к классу материалов Nasicon. Здесь имеются большие каналы для передвижения ионов натрия в трех направлениях. Была выдвинута гипотеза, что замена двух ионов калия на натрий в формуле $K_2M_2(SO_4)_3$ позволит открыть новый перспективный катодный материал для натрий-ионных батарей.

В результате диссертантом Кохметовой Сауле Талгатовной были синтезированы материалы с катионным замещением состава $K_{(2-x)}Na_xMn_2(SO_4)_3$ ($x = 0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$) структуры лангбейнита, а также композиты на его основе с тонким углеродным проводящим покрытием с увеличенной электропроводностью.

Были синтезированы новые материалы с анионным замещением $NaFe(SO_4)_{1,5}(A)_{0,5}$, где $A - SO_4, SeO_4, HPO_4, PO_3F$ с идентичной кристаллической структурой всех четырех видов образцов вне зависимости от замещающего аниона. Разрядные емкости материалов $NaFe(SO_4)_{1,5}(A)_{0,5}$, где $A - SO_4, SeO_4, HPO_4, PO_3F$, составили 63, 45, 39, 39 мАч/г, соответственно, при токе 0,1 С на первом цикле.

Были синтезированы новые материалы $NaFe(SO_4)_{2-x}(PO_3F)_x$ ($x = 0-0,5$) с варьированием концентрации анионного допанта методом твердофазного синтеза. Методом рентгенофазового анализа была подтверждена монокристаллическая структура эльДФеллита.

Для всех синтезированных материалов были проведены детальные электрохимические исследования материалов, в том числе изучены кинетические параметры интеркаляции-деинтеркаляции натрия.

Был определен оптимальный способ нанесения электропроводящего слоя на поверхность синтезированного катодного материала. Было изучено влияние природы электропроводящих добавок на кинетические и емкостные показатели катодного материала $NaFe(SO_4)_2$. Установлено, что хорошее перемешивание компонентов катодной массы при предельно равномерном распределении компонентов в смеси лишь создает максимальное количество контактов между частицами проводника и плохопроводящего катодного материала. Также предложен механизм интеркаляции натрия в частицы катодного материала $NaFe(SO_4)_2$, покрытых тонким слоем MoS_2 и высокопроводящей сажи.

На основе проведенных исследований была составлена принципиальная схема получения катодного материала $NaFe(SO_4)_2$ и катодов на его основе для создания аккумуляторной установки емкости 10 кВтч, а также составлен материальный баланс.

Диссертант Кохметова С.Т. выполнила большую часть исследований самостоятельно, демонстрируя при этом полностью сформированный научный подход к постановке задач и составлению протоколов эксперимента, профессиональный анализ данных, а также высокую долю самокритичности при оценке результатов. Достоверность полученных данных не вызывает сомнения, так как все эксперименты проводились многократно до достижения статистически приемлемой воспроизводимости. При этом использовалось проверенное оборудование и стандартизированные методики. Часть исследований, касающихся методов синтеза и идентификации структуры получаемых соединений, проводилась под непосредственным руководством зарубежного научного консультанта Питера Слатера, содиректора центра хранения энергии Бирмингема, профессора университета Бирмингема (Великобритания).

Работа выполнялась в рамках государственного грантового финансирования проекта АР05131849 «Новые интеркационные материалы для натрий-ионных батарей» 2018-2020 гг.

Результаты выполненной работы отражены в нескольких публикациях, в том числе в журналах, индексируемых БД Scopus и Web of Science:

1) Fyodor Malchik, Kaiyrgali Maldybayev, Tatyana Kan, **Saule Kokhmetova**, Andrey Kurbatov, Alina Galeeva, Nufar Tubul, Netanel Shpigel and Thierry Djenizian. Application of conversion electrode based on decomposition derivatives of $Ag_4[Fe(CN)_6]$ for aqueous electrolyte batteries, *RSC Advances*, **2022**, **12**, 9862-9867, <https://doi.org/10.1039/D2RA00617K> (IF 2020 = **3,361**; **Q2**; 77th percentile).

2) Yaroslav Zhigalenok, **Saule Kokhmetova**, Fyodor Malchik, Alena Rubanova, Alina Galeeva and Andrey Kurbatov. Simulation of Intercalation Processes in Poorly Conductive Materials// *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2022** <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac844d> (IF 2020 = 2.070; **Q3**; 48th percentile).

3) Saule Kokhmetova, Tatyana Kan, Fyodor Malchik, Alina Galeyeva, Thierry Djenizian, Andrey Kurbatov. Effect of the MoS₂ surface layer on the kinetics of intercalation processes in the NaFe(SO₄)₂/C composite // Materials today communications, 2021, V. 28 P. 102723, I.F – 3.383; Q2; 51-ый процентиль; <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102723>

4) Ivan A Trussov, Saule T Kokhmetova; Laura L Driscoll, Ronald Smith, Frank J Berry, José F Marco, Alina K Galeyeva, Andrey P Kurbatov, Peter R Slater. Synthesis, structure and electrochemical performance of Eldfellite, NaFe(SO₄)₂, doped with SeO₄, HPO₄ and PO₃F // Journal of Solid State Chemistry 289 (2020) 121395 doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121395. Q2, 75-ый процентиль.

Кроме того, имеются материалы и тезисы международных научных симпозиумов и конференций.

По состоянию на ноябрь 2022 года диссертант имеет индекс Хирша = 2 (Web of Science, Scopus).

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертационная работа **Кохметовой Сауле Талгатовны «Новые катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов»**, представленную на соискание степени доктора философии PhD по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ» по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН Республики Казахстан, а ее автор заслуживает присуждения степени доктора философии PhD по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ».

**Отечественный научный консультант,
кандидат химических наук, ассоц.профессор,
декан факультета химии и химической технологии
КазНУ им. аль-Фараби**

Галеева А.К.

ал-Фараби университетінің ғылыми кадрларды
даярлау және ғылымға бағдарламасының басшысы

ЗАБЕРЯЮ

На основании управления подготовки
научных кадров КазНУ им.

Р.Е. Кудайбергенова

