

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Семькиной Дарьи Олеговны «Структурно-морфологические и электрохимические свойства натрий/литий ванадий-содержащих электродных материалов для натрий/литий-ионных аккумуляторов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Создание и последующая коммерциализация литий-ионных аккумуляторов в 90х годах XX века качественно изменили повседневную жизнь, сделав доступными мобильные технологии, создание автономных устройств, электромобилей и «интернета вещей». Поэтому в настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) крайне востребованы в индустрии, а за создание ЛИА присуждена Нобелевская премия по химии за 2019 год. Несмотря на значительный прогресс в технологиях производства ЛИА, остро стоят вопросы снижения стоимости, повышения надёжности, эффективности и безопасности существующих электрохимических систем хранения энергии. Решение указанных задач состоит в поиске и применении новых материалов для ЛИА и в переходе к новым типам металл-ионных аккумуляторов, в частности к натрий-ионным аккумуляторам, коммерциализация которых уже началась. В свете вышесказанного актуальность выбранной темы диссертации Семькиной Д.О. не вызывает сомнений.

Диссертация посвящена получению и исследованию физико-химических свойств перспективных катодных материалов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов – фосфату и фторид-фосфату ванадия-натрия. Как следует из автореферата диссертации, при выполнении работы Д.О. Семькиной были разработаны оптимальные методики стимулированного твердофазного синтеза катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, исследовано влияние исходных реагентов на структуру и фазовый состав продуктов. Изучены электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ как в натриевых, так и в литиевых ячейках. Значительная часть работы посвящена исследованию катионного замещения натрия на литий в структуре катодных материалов, а также возможности катионного замещения ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ на ионы Fe^{3+} , Al^{3+} и La^{3+} и показано влияние данных модификаций на электрохимические свойства катодных материалов. Проведенные исследования в значительной степени являются новыми, особенно в части изучения влияния катионного замещения на электрохимические свойства, и представляют не только научный, но и практический интерес.

В процессе исследования Д.О. Семькиной был использован широкий спектр экспериментальных методов, что положительно отражается на общей высокой оценке диссертационной работы. Стиль изложения в автореферате четкий и ясный. Основные результаты работы опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК, в том числе в ведущих международных изданиях, таких как Journal of Power Sources и Electrochimica Acta, а также представлены в виде докладов на конференциях.

По автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1. Из текста автореферата неясно, имеет ли твердофазный метод синтеза, использованный в данной диссертации, какие-либо преимущества перед другими методами, применяемыми для синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (например, метод золь-гель).

2. В случае катодных материалов электропроводность в значительной степени зависит от размера частиц. В автореферате указан размер получаемых частиц для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (0.5 мкм), но не сказано о размере и морфологии частиц $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3. В разделе, посвященном описанию гомовалентного замещения ванадия на трехвалентные p- и d-металлы (Al, Fe, La), указано, что были синтезированы составы вида

$\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Допирование ионами железа и алюминия существенно не изменило электрохимические характеристики материала, а допирование лантаном привело к увеличению электропроводности за счет образования поверхностных фаз. При этом из текста автореферата не ясно, почему изначально был выбран пятипроцентный уровень замещения и почему не были исследованы другие уровни допирования?

Данные замечания не снижают общую положительную оценку работы, выполненной Д.О. Семькиной. По актуальности, новизне и уровню полученных результатов данная диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением правительства РФ (от 24.09.2013г. №842) в отношении кандидатских диссертаций, а ее автор – Дарья Олеговна Семькина заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Директор

МНИЦТМ при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

д.х.н.

(02.00.01 – неорганическая химия)

Блатов Владислав Анатольевич

Старший научный сотрудник

МНИЦТМ при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

к.ф.-м.н.

(01.03.02 – астрофизика и звездная астрономия)

Кабанов Артем Анатольевич

Международный Научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1
Тел.: 8 (846) 335-67-98; e-mail: artkabanov@mail.ru
«06» ноября 2019 г.

Подписи Блатова В.А. и Кабанова А.А. заверяю:

Подпись Блатова В.А. и Кабанова А.А.
удостоверяю, начальник управления
по персоналу и делопроизводству
Лисин С.Л.

