

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Семькиной Дарьи Олеговны на тему «Структурно-морфологические и электрохимические свойства натрий/литий ванадий-содержащих электродных материалов для натрий/литий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Семькиной Дарьи Олеговны посвящена разработке методов синтеза и комплексному физико-химическому исследованию фаз на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, как перспективных катодных материалов.

Актуальность работы не вызывает сомнений, и обусловлена, в первую очередь, тем обстоятельством, что альтернативы литий-ионным аккумуляторам на настоящий момент нет, их рынок будет продолжать расти и области их применения расширяться. Вместе с тем, необходимость удешевления материалов, используемых в ЛИА, а также усовершенствования технологий, становятся еще более значимыми задачами. На пути решения этой проблемы задача разработки натрий-ионных технологий весьма привлекательна, а это, в свою очередь, требует поиска новых материалов как Li-аналогов, так и принципиально новых.

Автором достаточно аргументированно обоснован выбор объектов исследования – это материалы на основе перспективного материала фосфата ванадия III-натрия, который может выступать как в роли катода, так и анода, может быть использован в полностью твердотельной электрохимической ячейке, способен обратимо интеркалировать литий и выступать в качестве катодного материала для гибридных натрий-литий-ионных аккумуляторов, обеспечивая рабочие характеристики, сопоставимые с ЛИА. Модифицирование этой фазы как по анионной, так и катионной подрешеткам позволяет надеяться на значимое улучшение функциональных свойств.

Подтверждением актуальности темы исследования также является поддержка грантами РФФИ.

Научная новизна

Кратко выделим основные положения, определяющие новизну работы:

- при разработке режимов синтеза было детально исследовано фазообразование, что является основой для выбора оптимальных режимов синтеза и соотношений исходных реагентов;

- проведено циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в электрохимических ячейках и установлены фазовые переходы, реализующиеся в ходе циклирования;
- проведен ионный обмен Na/Li в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ как электрохимическим, так и химическим методами, и установлены граничные концентрации;
- проведено модифицирование фазы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ методами гомогенного и гетерогенного допирования, исследованы физико-химические свойства полученных материалов, выявлен круг перспективных допантов;
- доказана возможность использования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ как электродных материалов.

Практическая значимость определяется тем, что результаты работы могут быть использованы, как конкретные рекомендации для разработки методов синтеза, ионного обмена, получения композиционных материалов, кроме того, в работе также представлены электрохимические характеристики материалов, которые являются основой для выбора систем для работы в качестве катодов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов.

Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования актуальны и имеют как важное научное, так и практическое значение.

Диссертация состоит из введения и трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть и основную главу, в которой изложен и обсужден экспериментальный материал.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования. Отдельно следует подчеркнуть, что перед диссертантом стояла непростая задача обобщения и систематизации огромного объема литературы по различным тематикам, связанными как с описанием устройства металл-ионных аккумуляторов, методиками получения материалов, фазовыми равновесиями, кристаллической структуре, так и различным физико-химическими свойствами. Можно сказать, что представленный материал демонстрирует умение автора к систематизации и анализу. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно, компактно и иллюстрирует важность темы исследований. Автором сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении.

Во второй главе диссертации приведено описание методов синтеза исследуемых соединений, а также даны характеристики методов исследования.

Обобщая, можно сказать, что представленный материал демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований, в работе использован комплекс современных физико-химических методов.

В третьей главе представлен весь экспериментальный материал. Структурирование главы построено по материаловедческому принципу. В каждом разделе описывается способ получения материала, его кристаллическая и локальная структура, морфология и элементный состав, и, далее, различные электрохимические свойства.

После каждого раздела делается заключение, что облегчает восприятие материала и демонстрирует умение диссертанта к обобщению.

В работе проведен обширный эксперимент материаловедческого плана, получены и индивидуальные фазы, и твердые растворы, и композитные материалы. Соответственно, очень большая работа была проведена автором по обработке рентгенограмм и анализу кристаллической структуры. Данные по локальной структуре дополняют аттестацию исследованных материалов.

Ценную информацию, в прикладном аспекте, имеют данные по циклированию. Важно отметить, что автором была показана возможность использования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ не только как катода, но и анода, то есть, циклирование было осуществлено в симметричной электрохимической ячейке.

В работе была доказана перспективность использования фторида-фосфата ванадия-натрия. В частности, важно, что фаза способна также к циклированию и в гибридных Na/Li электрохимических системах.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде семи выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

Достоверность полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их воспроизводимостью, применением взаимно дополняющих методов исследования.

В качестве *замечаний и вопросов* по работе можно отметить следующее:

1. В работе однофазный образец состава $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ получен по 2-ступенчатой схеме, а по 1-ступенчатой схеме он не получился однофазным, однако, для состава $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ использована 1-ступенчатая схема синтеза, и образец получился не однофазным. Можно ли принципиально использовать метод получения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ по 2-

ступенчатой схеме, то есть, через стадию получения VPO_4 с последующим добавлением Na_2CO_3 ?

2. Чем обусловлен выбор реагента $LiBr$ для проведения ионного обмена, как отмывали тв. фазу от Br^- -иона и как контролировали полноту удаления Br^- -иона? В методической части об этом не говорится. Почему не использовали, например, $LiNO_3$, ионный обмен с которым чаще описывается в литературе?

3. Как следует из данных по уд.проводимости, представленных на рис.3.39, наибольшей проводимостью характеризовался образец состава NL04, однако на температурной зависимости (рис.3.40) наибольшие значения уд.проводимости оказываются у образца NL06. Также разброс значений проводимости для образцов составов NL01- NL06 по данным рис.3.39 составляет примерно порядок величины (комнатная температура), а по данным рис. 3.40 разброс составляет несколько порядков. Как соотносятся экспериментальные данные, представленные на рис. 3.39 и 3.40, хотя бы для комнатной температуры?

4. В работе описан интересный факт значительного увеличения проводимости при гетерогенном La_2O_3 -допировании, композитные составы, действительно, перспективны для практического применения. В этой связи возникает вопрос, какого качества керамика могла быть получена, как долго она могла храниться без деградации, к сожалению, в работе об этом не говорится?

5. На рис. 3.47 отсутствует эквивалентная схема (вставка), о которой говорит диссертант на стр.131.

6. В работе представлены данные по импедансу для комнатной температуры, все-таки следовало бы указать конкретную температуру для представленных годографов (рис. 3.47, 3.48), в том числе, для данных по проводимости и сопротивлению (рис.3.39, табл. 3.12) также следует указать конкретную температуру.

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Семькиной Д.О. изложены в 20 публикациях, в том числе 7 статьях, рекомендованных ВАК РФ, а также были представлены на различных конференциях.

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Общая оценка работы. В целом, работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное установлению закономерностей между структурно-морфологическими и электрохимическими характеристиками натрий-ванадий полианионных катодных материалов. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований выявлена взаимосвязь между составом и физико-химическими свойствами перспективных для практического применения в Na/Li-ионных аккумуляторах материалов, что имеет существенное значение для химии твердого тела.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор, Семькина Дарья Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Профессор кафедры физической и неорганической химии
Института естественных наук и математики
ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Доктор химических наук, старший научный сотрудник
Irina.animitsa@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 251-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
Пр.Ленина 51, Уральский федеральный университет

Анимица
Ирина
Евгеньевна
01.11.2019



Подпись *Анимица И.Е.*
Заверяю: вед. документсвед. О.Д.ОУ
С.В. Мухомов