

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Семькиной Дарьи Олеговны
«Структурно-морфологические и электрохимические свойства натрий/литий-ванадий-
содержащих электродных материалов для натрий/литий-ионных аккумуляторов»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела

Диссертационная работа Семькиной Д.О. посвящена разработке перспективных материалов положительного электрода литий/натрий-ионного аккумулятора (ЛИА/НИА) на основе фосфатных соединений $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. **Цель работы** была достигнута в ходе последовательно и логично поставленных и решенных **задач**: разработки условий механически стимулированного твердофазного синтеза натрий-ванадий содержащих полианионных катодных материалов в системе Na-V-P-O-F в зависимости от природы и соотношения исходных реагентов и условий отжига; изучения кристаллической и локальной структуры, морфологии синтезированных продуктов; исследования электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при циклировании в натриевых и литиевых полуячейках, а также в полных и симметричных электрохимических ячейках; изучения состава и структуры фаз, образующихся при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевых электрохимических ячейках; исследования влияния катионного замещения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами *s*-, *p*- и *d*-металлов путем твердофазного синтеза и «мягкой химии» на проводящие и электрохимические свойства; изучения поверхностного модифицирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ неорганическими соединениями с целью повышения электропроводности и мощностных характеристик катодного материала. В арсенале автора был комплекс современных высокоинформативных физических и электрохимических методов исследования, таких как рентгенофазовый анализ (РФА) с последующим уточнением структур, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (СЭМ, ПЭМ ВР), спектроскопия инфракрасного излучения (ИК) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР), элементный анализ на углерод с использованием термогравиметрии, исследование валентного состояния ванадия с помощью окислительно-восстановительного титрования, проводящих свойств образцов с использованием спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Диссертация структурирована подобно научной статье: имеется три главы, которые

посвящены анализу литературы, описанию эксперимента и обсуждению результатов, что выглядит вполне логично и удобно для восприятия.

Полученные результаты работы отличаются несомненной **новизной и актуальностью**. Бурное развитие технологии литий/натрий-ионных аккумуляторов, а также направлений в материаловедении и электрохимии электродных материалов для них делает работу чрезвычайно **практически значимой**.

По диссертации было опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных системах цитирования Scopus и Web of Science, сделано 13 докладов на российских и международных конференциях, что заметно превышает минимальные требования по публикациям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания можно отметить следующее:

При представлении спектров электродного импеданса выбрана неудачная размерность действительной (активной) и мнимой (реактивной) составляющих импеданса «Ом·см». Данная размерность соответствует удельному сопротивлению ρ объемного объекта (например, протяженного проводника), которое входит в известную формулу $R = \rho \frac{L}{S}$, где L – длина проводника, S – площадь его поперечного сечения. В электрохимии применяется другое удельное сопротивление, которое проистекает из закона Ома, в котором используется плотность тока $i = \frac{I}{S}$, где I – ток, S – площадь электрода. В этом случае $R = \frac{U}{i} = \frac{US}{I}$ имеет размерность «Ом·см²». Реактивная составляющая импеданса также имеет размерность «Ом·см²», ее можно дополнительно проверить еще одним способом: $Z'' = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{\frac{2\pi q}{tUS}} = \frac{1}{\frac{2\pi i}{U}} = \frac{U}{2\pi i} = \frac{US}{2\pi I}$, что тоже имеет размерность «Ом·см²».

Сделанное замечание несколько не умаляет высокой научной и практической значимости диссертационной работы.

Диссертационная работа Семьиной Д.О. «Структурно-морфологические и электрохимические свойства натрий/литий ванадий-содержащих электродных материалов для натрий/литий-ионных аккумуляторов» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2016); она представляет собой **законченную научно-квалификационную работу**, в которой решена

научная задача, либо изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие значение для разработки условий механически стимулированного твердофазного синтеза и комплексного физико-химического исследования структурно-морфологических и электрохимических свойств натрий-ванадий содержащих полианионных катодных материалов и поиска путей их модифицирования для улучшения электрохимических характеристик. По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа вполне соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может служить основанием для присуждения ее автору Семькиной Дарье Олеговне ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела.

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор кафедры физической химии федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83

e-mail: ivanischevav@inbox.ru

Иванищев Александр Викторович

Подпись д.х.н., профессора Иванищева А.В. удостоверяю:
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»
к.х.н., доцент



Федусенко И.В.

16.10.2019