



ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертации

В настоящее время спрос на литий-ионные аккумуляторы растет, однако, дальнейшее развитие электротехники и ограниченные мировые запасы лития в дальнейшем приведут к росту цен на такие аккумуляторы. Перспективной альтернативой является использование натрий-ионных и гибридных натрий-литий ионных аккумуляторов, число публикаций, посвященных которым, растет. Диссертационная работа Семькиной Дарьи Олеговны выполнена в актуальном направлении химии твердого тела, связанном с разработкой материалов электродов таких аккумуляторов на основе натрийсодержащих соединений. Автором обоснованы актуальность и значимость проблемы, на решение которой направлена работа, выбор систем и методов их исследования.

Структура и объем диссертационной работы

Представленная автором диссертация выполнена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация имеет объем 152 страницы машинописного текста, включает 78 рисунков и 16 таблиц. Диссертация включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, список обозначений и сокращений, список литературы, охватывающий 178 наименований.



Во **введении** дается общее представление о текущем состоянии исследований и разработок в области создания литий-, натрий- и гибридных натрий-литий-ионных аккумуляторов. Подробно и убедительно обоснованы актуальность темы исследования диссертанта, научная новизна и значимость работы, а также достоверность полученных результатов, поставлены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор по литий-, натрий- и гибридным натрий-литий-ионным аккумуляторам, а также материалам для их создания. В первом разделе подробно описан принцип работы таких устройств и их основные рабочие характеристики, приведен обзор основных типов материалов для их создания, описаны различные типы метал-ионных аккумуляторов. Во втором разделе подробно разобраны материалы катода натрий-ионных аккумуляторов, такие как $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, описаны их структурные и электрохимические свойства, дается исчерпывающее изложение текущего состояния их исследования. На основании критического анализа литературных данных дается заключение к главе, в котором делается вывод о необходимости дальнейшего исследования электродных материалов.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и пост-обработки материалов, используемых в работе, методы характеристики полученных материалов (рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия и т.п.) и изучения их физико-химических и электрохимических свойств (хронопотенциометрическое циклирование, гальваностатическое прерывистое титрование и др.), описаны методы нанесения электродов и испытания полученных ячеек.

Третья глава представляет собой описание полученных результатов и их обсуждение. В первом разделе подробно описаны структурные и морфологические особенности $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, изучены электрохимические характеристики. В частности, особое внимание уделено описанию



кристаллической структуры, локальной структуры, а также их взаимосвязи с электрохимическим поведением натриевых и литиевых ячеек с электродами на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Изучены свойства смешанных составов $(\text{Na},\text{Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Во втором разделе приводятся аналогичное описание результатов и их обсуждение для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, также внимание уделено особенностям фазового состава $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ и их взаимосвязи с характеристиками ячеек. Третий раздел посвящен модифицированию $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ катионами Li^+ , взаимосвязи структурных, морфологических и электрохимических характеристик, в частности, полученных методом спектроскопии электрохимического импеданса. В четвертом разделе аналогичным образом рассмотрено влияние модифицирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ катионами Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} на свойства полученных электродных материалов.

В заключение приведены выводы, сделанные на основании анализа результатов исследований, представленных в диссертационной работе.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертантом изучены и критически анализируются как теоретические положения, так и практические результаты в дизайне материалов электродов. Выбор объектов исследования сделан на основе имеющихся в литературе данных по материалам электродов литий-/натрий-ионных аккумуляторов и обоснован в тексте диссертации. Диссертант корректно использует современные и проверенные методы характеристики и изучения функциональных свойств материалов, и, исходя из полученных результатов, делает обоснованные выводы и рекомендации, опирающиеся на существующую теоретико-методологическую базу.



Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Автор предлагает методику синтеза материалов электродов на основе систем Na-V-P-O-F. Использование гибридных ячеек также является «ноу-хау». Впервые проведены комплексное исследование фазового состава и микроструктуры материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, в т.ч. допированных другими катионами; ряд из этих материалов был получен впервые. Проведены электрохимические испытания полученных катодных материалов, как в натриевых, так и литиевых электрохимических ячейках, сравнение глубины Na/Li ионного обмена. Изучены особенности поведения материалов при допировании различными катионами. Показана возможность использования полученных материалов с различными противоэлектродами, такими как графит, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и т.п. Использование комплекса современных методов исследования для разностороннего изучения свойств материалов и согласованность полученных данных отражают достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Результаты и их обсуждение, представленные в диссертации, а также сделанные на их основании выводы имеют несомненную значимость с точки зрения фундаментальной и прикладной науки.

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus, что показывает важность проведенного исследования.



Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы, представленные в диссертации, могут быть использованы в областях физики и химии твердого тела, физической химии, электрохимии и современного материаловедения как справочные данные по синтезу материалов, их физико-химическим свойствам, а также по изготовлению электрохимических ячеек с использованием этих материалов. Представленные электродные материалы имеют потенциал для внедрения в производство.

Содержание диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Семькиной Д.О. представляет собой законченное исследование. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации

Достоинствами диссертационной работы являются обзор широкого спектра результатов, полученных разными авторами, в ходе анализа литературы и полнота проведенного исследования, охватывающего ряд материалов электродов натрий-ионных и гибридных аккумуляторов с глубоким комплексным анализом с использованием современных физико-химических методов. Положения диссертации учитывают мировой опыт. Исследование выполнено на высоком уровне с использованием ряда современных методов.

Оформление диссертации и автореферата соответствует всем требованиям.

Однако есть ряд вопросов и замечаний по тексту диссертации:

- 1) На стр.6 текста диссертации упоминается словосочетание «мягкая химия». Под этим словосочетанием имелся в виду метод ионного обмена в жидкой фазе, описанный в главе 2?
- 2) В разделе 2.1. диссертации приводится описание процедура синтеза и термической обработки материалов. В качестве финальной температуры прокалики



для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ указана 650°C . Какова конечная температура прокалики $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и других использованных в работе материалов?

3) В разделах 3.1. и 3.2. приводятся результаты циклирования полных ячеек с электродами на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Эти испытания проводились при комнатной температуре или какой-либо другой?

4) Для использования в каких устройствах больше предназначены разработанные диссертантом электродные материалы: портативных, стационарных или и тех, и других? На работу в каком температурном диапазоне рассчитаны разработанные материалы?

Однако данные вопросы и замечания не влияют на общую высокую оценку работы, представляющей законченное научное исследование на актуальную тему, и не подвергают сомнению высокое качество полученных Семыкиной Д.О. экспериментальных данных, а также выводов работы и не снижают положительного впечатления о диссертации. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Полученные оригинальные научные результаты имеют как фундаментальную, так и практическую значимость и представляют большой научный интерес.

Заключение

Таким образом, диссертация Семыкиной Д.О. является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические и иные решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны, что **соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела», **а ее автор – Семыкина Д.О., заслуживает присуждения искомой ученой степени.**



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА

Кандидат химических наук,
научный сотрудник лаборатории катализаторов
глубокого окисления Института катализа им.

Г.К. Борескова СО РАН
пр. Академика Лаврентьева 5,
Новосибирск, Россия, 630090
+7 913 708 3922

yeremeev21@catalysis.ru

(подпись)

/Еремеев Н.Ф./

(расшифровка подписи)

8.11.2019.

Дата

Гербовая печать

Подпись Еремеева Н.Ф. заверяю

Ученый секретарь Института катализа
им Г.К. Борескова СО РАН
доктор химических наук



Козлов Д.В.