

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук



д. ф.-м.н. _____

И.И. Брунков

«23» октября 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Семькиной Дарьи Олеговны

«СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАТРИЙ/ЛИТИЙ ВАНАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ 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 является дальнейшим развитием проводимых в Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук исследований в области катодных материалов металл-ионных аккумуляторов, получаемых с применением методов механохимии. Диссертация посвящена разработке условий механически стимулированного твердофазного синтеза натрий-ванадий содержащих полианионных катодных материалов, а также комплексному исследованию их структурно-морфологических и электрохимических характеристик.

Целью диссертационной работы является поиск путей модифицирования натрий-ванадий содержащих полианионных материалов для улучшения их электрохимических характеристик применительно к созданию натрий-ионных аккумуляторов.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы, содержащего 178 ссылок. Диссертация содержит 152 страницы текста, включает 16 таблиц и 78 рисунков.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы исследования, степень ее разработанности, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, представлены методология и методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, описаны апробация работы на семинарах и конференциях различного уровня, личный вклад автора в разработку проблемы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены принцип работы и характеристики металл-ионных аккумуляторов, отличающихся типом ионов-переносчиков заряда, рассмотрены основные требования к материалам положительного и отрицательного электрода, показаны возможные типы металл-ионных аккумуляторов с различными ионами щелочных металлов, способными к обратимой интеркаляции, подробно рассмотрены катодные материалы, перспективные для применения в натрий-ионных аккумуляторах – фосфаты и фторид фосфаты ванадия-натрия, их кристаллическая структура и электрохимические характеристики, рассмотрено катионное Na/Li замещение в фосфате ванадия (III)-натрия и фториде- фосфат ванадия (III)-натрия, синтезированных с применением различных методов синтеза, рассмотрено влияние модифицирования поверхности и допирования ряда соединений в системе Na-V-P-O-F на их электрохимические характеристики. Анализ публикаций позволил автору сделать вывод о направлениях дальнейшего изучения выбранных объектов исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны применяемые методики механически стимулированного твердофазного синтеза катодных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, а также применяемые при выполнении работы физико-химические и электрохимические методы исследования синтезированных материалов.

Третья глава состоит из четырех разделов и посвящена рассмотрению полученных в диссертационной работе результатов и их обсуждению. В первых двух разделах рассмотрено влияние условий твердофазного синтеза на фазовый состав и структуру $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, а также исследованы их электрохимические свойства в качестве катодов в различных комбинациях, в которых в качестве анодов использовались а) натриевый анод и электролит содержащий NaPF_6 (натриевые ячейки), литиевый анод и электролит, содержащий LiPF_6 (литиевые ячейки). Также проведены электрохимические исследования в ячейках, содержащих в качестве анодов и катодов комбинации $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, (симметричные ячейки), аноды $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и литий-содержащие катоды $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, или $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а также литий-содержащие аноды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При этом использовались электролиты содержащие соли натрия или лития. В третьем разделе рассматриваются результаты исследований катионного замещения Na на Li посредством химического ионного обмена и твердофазного синтеза $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, кристаллическая структура, морфология и элементный состав полученных твердофазным синтезом соединений и их электрохимические свойства. Четвёртый раздел посвящен исследованию катионного замещения ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с получением составов $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Для замещения ионов V^{3+} были выбраны ионы трёхвалентных *p*- и *d*-металлов: Al^{3+} , Fe^{3+} и La^{3+} . Исследовано влияние гомовалентного катионного замещения натрия и ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ на его проводящие и электрохимические свойства.

В заключении подводятся итоги проведенных исследований. Делаются выводы о достижении цели исследований.

Актуальность диссертационной работы Д.О. Семькиной обусловлена тем, что в настоящее время проводятся фундаментальные исследования, направленные на разработку натрий-ионных аккумуляторов, альтернативных существующим технологиям литий-ионных аккумуляторов. По принципу работы натрий-ионный аккумулятор является ближайшим аналогом литий-ионного аккумулятора, в котором все литийсодержащие компоненты заменены на натрийсодержащие. Существенно большая доступность натриевого сырья по отношению к литиевому создает

перспективу разработки коммерческого натрий-ионного аккумулятора. Рассматривается также возможность применения гибридного натрий-литий-ионного аккумулятора, в котором в качестве катода используют натрий-содержащие интеркаляционные соединения, а в качестве анода - литий-содержащие интеркаляционные соединения. Активные исследовательские работы ведутся в области полианионных катодных материалов применительно к натрий-ионному аккумулятору. В качестве объектов исследования в данной работе выбраны полианионные материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Такие соединения привлекают внимание исследователей своей структурой и электрохимическими свойствами, позволяющими обеспечивать повышенные энергетические и ресурсные характеристики, а также являющихся удобными моделями для изучения механизма внедрения щелочных металлов в различные типы электродных материалов металл-ионных аккумуляторов.

Наиболее значимыми научными результатами диссертационной работы Д.О. Семькиной, представляющими практический и научный интерес, являются следующие:

1. Результаты механически стимулированного твердофазного синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NaVPO_4F с применением механической активации показали, что при различных исходных соотношениях реагентов NaF/VPO_4 основным продуктом является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, а соединение NaVPO_4F является метастабильным и в условиях твердофазного синтеза может быть получено только путем закалки.
2. Анализ кристаллической, локальной структуры и морфологии $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NaVPO_4F показал, что во фторид-фосфате $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионы ванадия находятся в степени окисления +3.
3. Исследования электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевых ячейках показали, что процесс разряда сопровождается одновременным внедрением ионов Na^+ и Li^+ в катодный материал.
4. Исследования продуктов электрохимического и химического Na/Li ионного обмена в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ показали, что ионный обмен протекает в ограниченном

интервале концентраций ионов щелочного металла, при этом изменения симметрии кристаллической решетки предшественника не происходит.

5. При исследовании влияния гомовалентного катионного замещения натрия и ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Li^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} на его проводящие и электрохимические свойства показано, что введение ионов-допантов Li^+ и La^{3+} сопровождается выделением примесной фазы V_2O_3 с высокой электронной проводимостью, что позволяет получить композиционные материалы на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с улучшенными электрохимическими свойствами

6. Показана возможность применения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве катодных материалов в электрохимических ячейках с анодами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, графита с электролитами, содержащими соли натрия и лития. Применение различных сочетаний положительных и отрицательных электродов и электролитов может иметь перспективу разработки перезаряжаемых источников тока с различным номинальным напряжением.

Научная ценность работы обусловлена тем, что:

1. Проведено комплексное исследование фазового состава продуктов, образующихся при механически стимулированном твердофазном синтезе в системе Na-V-P-O-F, в зависимости от соотношения исходных реагентов и условий отжига активированных смесей. Установлено, что основной фазой является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с тетрагональной структурой, а фаза NaVPO_4F является метастабильной и образуется только при закалке.

2. Исследовано циклирование катодных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в электрохимических ячейках с натриевым или литиевым анодом. Впервые установлено, что обратимый фазовый переход $(\text{Na,Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) \rightleftharpoons $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $I4/mmm$), наблюдаемый при циклировании в электрохимической ячейке с натриевым анодом, наблюдается и при циклировании данного соединения в ячейке с литиевым анодом в смешанном Na^+/Li^+ электролите.

3. Проведены сравнительные исследования электрохимического и химического Na/Li ионного обмена в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Установлено, что в случае $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обмен протекает на 2/3, а в случае $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ не более чем на 16 мол. %.

4. Исследовано влияние катионного замещения в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами s-, p- и d-металлов, проведенного в условиях твердофазного синтеза, на электрохимические характеристики синтезированных материалов. Установлено, что степень замещения Na^+ на Li^+ при твердофазном синтезе значительно ниже наблюдаемой при химическом и электрохимическом ионном обмене. Показано, что ионы с ионными радиусами, близкими V^{3+} (Fe^{3+} и Al^{3+}), образуют твердые растворы, а ионы с большими ионными радиусами (например, La^{3+}) образуют отдельные фазы. Введение ионов Li^+ и La^{3+} в состав синтезированных катодных материалов приводит к образованию примесных фаз с высокой электронной проводимостью, способствующих улучшению электрохимических характеристик катодных материалов.

5. Разработан способ получения композиционного катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с внедренными фазами углерода и V_2O_3 , с улучшенными мощностными характеристиками.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

При выполнении настоящей диссертационной работы получены результаты, которые будут полезны при дальнейшем изучении и разработке технологий нового поколения катодных материалов натрий- и литий-ионных аккумуляторов. Разработаны условия механически стимулированного твердофазного синтеза перспективных катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Определены способы модифицирования синтезированных катодных материалов с целью улучшения их электрохимических характеристик.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается тем, что:

- в экспериментах использовался целый комплекс современных физико-химических методов исследования. При проведении экспериментов использовалось современное оборудование и надежные методики, позволяющие получать воспроизводимые экспериментальные данные.

- результаты исследований представлены в 20-и опубликованных работах, в том числе в 7-и статьях в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы

цитирования Web of Science и Scopus. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на 13-и российских и международных конференциях

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для использования в организациях, ведущих исследования в области катодных материалов металл-ионных аккумуляторов: Хим. фак. МГУ, Сколтех, ИОНХ им. Курнакова РАН, ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и др.

Замечания к работе:

1. Необходимо пояснить, как сочетаются между собой положение о том, что полианионные материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, выбранные в качестве объектов исследования, «считаются наиболее перспективными катодными материалами для НИА на настоящий момент» (стр. 5) и целый ряд критических замечаний о предшествующих исследованиях этих материалов, приводимых в разделе «Степень разработанности темы». На чем основан вывод о перспективности?
2. С учетом большого объема диссертационной работы вряд ли было необходимо в разделе 2.2 приводить описания физических принципов общеизвестных методов исследования.
3. Не понятно, по какому принципу автором были выбраны ионы для модификации $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ – только ли для осуществления «гомовалентного допирования» (раздел 3.4)?
4. В диссертации обнаружен интересный и полезный факт резкого снижения электрического сопротивления образцов катодного материала $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, допированного лантаном, однако в работе, к сожалению, отсутствуют аналогичные результаты для других катодных материалов в системе Na-V-P-O-F.
5. В тексте работы присутствует ряд неудачных выражений и терминов, например «марганцовка» (стр. 64), «единичный титруемый импульс» (стр. 65), «плотность тока, прикладываемого на электрод» (стр. 66). Однако, количество грамматических и стилистических погрешностей не превышает среднестатистический уровень.

Указанные замечания не снижают положительной оценки диссертации Семькиной Дарьи Олеговны. Работы Д.О. Семькиной, представленные в диссертации, внесли вклад в химию металл-ионных аккумуляторов. Представленная диссертационная работа является целостным научным трудом, вклад автора в который является определяющим. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Достоверность полученных Д.О. Семькиной результатов подтверждается их публикацией в ведущих рецензируемых иностранных и отечественных научных журналах, а также представленными докладами на международных и российских конференциях. Эти работы известны специалистам в области катодных материалов металл-ионных аккумуляторов и цитируются в научных изданиях.

В целом представленная диссертационная работа оставляет хорошее впечатление, прежде всего тем, что диссертантом проделана большая систематическая работа по исследованию влияния условий твердофазного синтеза на фазовый состав и электрохимические свойства ряда перспективных катодных материалов в системе Na-V-P-O-F.

В лице Д.О. Семькиной мы, несомненно, имеем высокопрофессионального специалиста, знания и умения которого отвечают высоким требованиям, предъявляемым к ученым, претендующим на степень кандидата химических наук.

Оригинальные результаты диссертации, безусловно являются достижением в области химии катодных материалов металл-ионных аккумуляторов.

Диссертация Д.О. Семькиной полностью удовлетворяет требованиям, изложенным в пунктах 9 – 11, 113 и 14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 01 октября 2018 г. №1168), предъявляемым к диссертационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Семькина Дарья Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

Отзыв составлен заведующим лабораторией ФТИ им. А.Ф. Иоффе, к.х.н. по специальности 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от

коррозии» Ждановым В.В. , тел.: +7 812 297 97 87, e-mail: v_zhdanov@list.ru на основе обсуждения содержания диссертации на семинаре лабораторий «Литий-ионные технологии» и «Новые функциональные материалы химических источников тока» ФТИ им. А.Ф. Иоффе, который состоялся 21 октября 2019 г.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании Научно-технического совета отделения силовой электроники, протокол № 9 от 23 октября 2019 г.

Заведующий лабораторией «Литий-ионные технологии»
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, к.х.н.

Жданов В.В.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия.

Телефон: +7 812 297 22 45

Факс: +7 812 297 10 17

e-mail: post@mail.ioffe.ru

<http://www.ioffe.ru>