Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)
Первомайская ул., 91, г. Екатеринбург, 620990
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95
e-mail: server@ihim.uran.ru

17.09.2021г №16351

На №_____от_____

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН Института химии
твердого тела УрО РАН
доктор химических наук
_____/М.В. Кузнецов/
«17» сентября 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шиндрова Александра Александровича «Смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

В настоящее время разработка новых технологий хранения электроэнергии (аккумуляторных технологий) является одной из наиболее актуальных задач в области мировой энергетики. Это обусловлено широким распространением портативных электронных устройств; возрастанием интереса к созданию электрических и гибридных автомобилей; к возобновляемым источникам энергии и т.д. На данный момент технология литий-ионных аккумуляторов является наиболее выигрышной с точки зрения рабочих характеристик (высокие напряжения разряда и значения удельной энергоемкости, компактность и малый вес устройств). Однако из-за высокой цены лития не прекращаются исследования по замене лития на другой элемент, в частности, натрий, который по химической природе близок к литию, но гораздо дешевле и менее токсичен. Хотя натрий-ионные аккумуляторы имеют существенно меньшие показатели удельной энергии по сравнению с литий-ионными аналогами, они перспективны для стационарных установок с высоким энергопотреблением.

Диссертационная работа А.А. Шиндрова посвящена *актуальной* проблеме синтеза и исследования перспективных натрийсодержащих катодных материалов. Автор вполне обоснованно выбирает в качестве объектов исследования смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения: карбонат-фосфат железа натрия $Na_3FePO_4CO_3$, гидроксосульфат железа натрия $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и сульфат-фосфат железа натрия $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$, для которых отсутствуют сведения об

электрохимических свойствах, структурных превращениях и степени электрохимического Na^+/Li^+ ионного обмена при циклировании в литиевых ячейках.

К наиболее важным результатам диссертационной работы Шиндрова А.А., характеризующим ее *научную новизну*, можно отнести следующие:

1. На основе детального изучения процессов образования композитов установлено, что механическая обработка $Na_3FePO_4CO_3$ с углеродом приводит к окислению Fe в структуре и разупорядочению самой структуры, в то время как структуры $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ не подвергаются значительным изменениям.

2. В результате исследования структурных превращений в процессе циклирования установлено, что при (де)интеркаляции ионов Na^+ в структуру $Na_3FePO_4CO_3$ изменение объема элементарной ячейки составляет 1,7%, что указывает на высокую стабильность структуры при циклировании. В случае $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, независимо от интеркалируемого иона (Na^+ или Li^+), в ходе циклирования происходит обратимое кристаллическое/аморфное превращение, а интеркаляция ионов Na^+ в структуру $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ при низких значениях напряжения приводит к разложению основной фазы.

3. Изучение электрохимических свойств $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ при циклировании в Na и Li ячейках показало, что в Li ячейке происходит Na^+/Li^+ электрохимический ионный обмен, в результате которого образуются смешанные натрий/литийсодержащие катодные материалы.

4. С использованием метода полиэдров Вороного-Дирихле проведена оценка путей миграции ионов щелочных металлов (Na^+ или Li^+) в структурах исследованных смешанно-анионных железо-натрийсодержащих соединений, экспериментально определены значения коэффициентов диффузии катионов на основе данных гальваностатического прерывистого титрования.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения исследованных соединений $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ в качестве активной составляющей электродов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов. Использованные в работе методологические приемы синтеза, экспериментальные подходы к исследованию свойств и полученные результаты могут быть полезны при изучении других смешанно-анионных катодных материалов.

Оценка содержания диссертации, её завершенности:

Диссертационная работа Шиндрова А.А., выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 136 страницах, содержит 69 рисунков, 12 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (описания объектов и методов исследования), главы, посвященной обсуждению результатов, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы из 127 наименований.

Введение содержит такие разделы, как актуальность, научная новизна, практическая значимость, цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объёме диссертации.

Первая глава является литературным обзором, отражает современное состояние исследований смешанноанионных катодных материалов и состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен общим принципам работы металл-ионного аккумулятора (МИА), его рабочим характеристикам и обратимым химическим реакциям на аноде и катоде. Дано описание механизмов интеркаляции ионов щелочных металлов в структуру катодных материалов, показана связь между термодинамическими и электрохимическими величинами. Во втором разделе приведена подробная информация о методах синтеза, структурных и электрохимических характеристиках смешанно-анионных катодных материалов на основе переходных металлов. На основании анализа литературы выбраны наиболее перспективные и малоизученные железо-натрийсодержащие катодные материалы состава $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$.

Вторая глава содержит подробные сведения о методах синтеза и модифицирования катодных материалов $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$. Приведено описание использованных в работе экспериментальных методик: РФА, СЭМ, спектроскопии ИК, ЯМР, ЯГР, импеданса, измерения магнитных и электрохимических характеристик, гальваностатического прерывистого титрования, – и расчетных методов оценки энергии образования фаз в рамках теории функционала плотности, а также определения доступных путей миграции катионов в структуре с использованием подхода Вороного-Дирихле.

Третья глава посвящена полученным результатам исследования и состоит из четырех разделов. В первых трех разделах подробно рассмотрены синтез, структура и физико-химические характеристики изученных соединений. Детально изложены условия гидротермального синтеза составов $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, реологического метода синтеза $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$, а также получения композиционных материалов на основе полученных фаз и углерода.

Не вдаваясь детально в каждый из полученных результатов, изложенных в заключениях к разделам, отметим наиболее интересные и важные с научной и практической точек зрения.

Автором установлено, что удельная разрядная ёмкость $Na_3FePO_4CO_3$ равна 94 мА·ч·г$^{-1}$, а композиционного материала $Na_3FePO_4CO_3$/C – 93 мА·ч·г$^{-1}$, что составляет 98% и 97% от теоретического значения (на 1 ион Na^+). Показано, что изменение объема элементарной ячейки $Na_3FePO_4CO_3$ при (де)интеркаляции ионов Na^+ составляет всего 1,7%, что, наряду с реализацией однофазного механизма, обеспечивает долгий срок службы данного катодного материала.

Изучение обратимой интеркаляции $Na^+(Li^+)$ в структуру $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ теоретическими методами показало возможность существования структурно-устойчивых смешанных фаз $Na_{1-x}Li_xFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии степень электрохимического ионного обмена Na^+/Li^+ составляет ~ 87%.

С использованием метода разбиения полиэдров Вороного-Дирихле автором предложен достаточно обоснованный механизм ионного транспорта в структурах $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$. Показано, что в $Na_3FePO_4CO_3$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ имеются 2D и 3D диффузионные каналы, в то время как в $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, где каналы отсутствуют, движение ионов $Na^+(Li^+)$ осуществляется в неравновесных условиях за счет перестройки структуры в процессе циклирования.

В четвертом разделе при рассмотрении влияния характера соединения полиэдров и индуктивного эффекта на потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} в $Na_3FePO_4CO_3$, $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ и $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ показано, что увеличение потенциала пары напрямую связано с усилением индуктивного эффекта полианионов.

В *заключении*, которым завершается работа, обобщены результаты диссертационного исследования.

Таким образом, диссертация Шиндрова Александра Александровича «Смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов» является *оригинальным и завершенным* научным исследованием.

Достоверность полученных результатов обеспечивается, главным образом, их воспроизводимостью, использованием широко апробированных методов исследования структуры и свойств твердофазных неорганических соединений, а также тщательной обработкой полученных результатов, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физико-химическим моделям.

Вопросы и замечания по работе:

1. Изменяется ли соотношение PO_4^{3-}/CO_3^{2-} анионов в $Na_3FePO_4CO_3$ после механической обработки этого соединения?
2. С чем связано уменьшение степени Na^+/Li^+ обмена в $NaFe_2PO_4(SO_4)_2$ по сравнению с её значениями в $Na_3FePO_4CO_3$ и $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$?
3. В работе показано, что «механическая обработка приводит к уменьшению интенсивности и уширению рефлексов $Na_3FePO_4CO_3$». Уменьшение интенсивности рефлекса (100) объясняется наличием «структурного разупорядочения, связанного с образованием антиструктурных дефектов Fe-Na» (стр.59). Так как в структуре этого соединения натрий находится в двух позициях, можно ли по имеющимся данным уточнить в какую из позиций натрия внедряются атомы железа?
4. Согласно анализу спектров ЯГР железо в $Na_3FePO_4CO_3$ находится в двух степенях окисления 2+ и 3+, с отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} ионов около 2 (стр.64). Согласно формуле $Na_3FePO_4CO_3$ степень окисления у железа должна быть только 2+, поэтому не ясно какие процессы приводят к появлению Fe^{3+} ионов в этом соединении.
5. Изменяется ли при обратимом кристаллическом/аморфном превращении в ходе циклирования $Na_{1-x}Li_xFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ размер кристаллитов или ОКР?
6. В ходе циклирования $Na_{1-x}Li_xFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ обнаружено, что концентрация натрия уменьшается при увеличении количества циклов (стр. 94). В какую фазу переходит натрий?

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной на высоком научном уровне.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы достаточно широко освещены в печати и

апробированы на всероссийских и международных конференциях. Основное содержание работы представлено в 14 публикациях, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 8 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Диссертация Шиндрова А.А. отвечает требованиям п. 9-10, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства Российской Федерации от 20 марта 2021 г. № 426), как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований в области химии твердого тела решена актуальная задача, имеющая значение для развития научных и прикладных аспектов получения катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов, а ее автор, Шиндров Александр Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Отзыв о диссертации Шиндрова А.А. составлен кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником Леонидовым И.А. и доктором химических наук Денисовой Т.А. Работа обсуждена, а отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук 8 сентября 2021 г., протокол № 5.

Кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Леонидов Илья Аркадьевич

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Денисова Татьяна Александровна

Дата 17.09.2021

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.
Почтовый адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.
Телефон: +7 (343) 374-52-19.
Адрес электронной почты: secretary@ihim.uran.ru

Подписи И.А. Леонидова и Т.А. Денисовой удостоверяю:

ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Е.А. Богданова