

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.148.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ  
ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (МИНОБРНАУКИ РОССИИ), ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 06 октября 2021г. № 57

О присуждении Шиндрову Александру Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов» по специальности «1.4.15. Химия твердого тела» принята к защите 4 августа 2021 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом 24.1.148.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), Минобрнауки России (630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18), Приказом Рособнадзора № 1925-292 от 08.09.2009.

Соискатель Шиндров Александр Александрович, 11 марта 1994 года рождения, в 2017 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», в 2021 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), работает младшим научным сотрудником в ИХТТМ СО РАН (Минобрнауки России).

Диссертация выполнена в группе материалов для металл-ионных

аккумуляторов в ИХТТМ СО РАН (Минобрнауки России).

Научный руководитель – кандидат химических наук Косова Нина Васильевна, ИХТТМ СО РАН, группа материалов для металл-ионных аккумуляторов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Тарасова Наталия Александровна, доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), кафедра физической и неорганической химии Института естественных наук и математики, доцент;

Ушаков Арсений Владимирович, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского» (г. Саратов), кафедра физической химии Института химии, доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург) – в своем положительном отзыве, подписанном Денисовой Татьяной Александровной, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского и Леонидовым Ильей Аркадьевичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории оксидных систем, указала, что на основании выполненных Шиндровым А.А. исследований в области химии твердого тела решена актуальная задача, имеющая значение для развития научных и прикладных аспектов получения катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 14 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 работ. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Общий объем работ – 75 печатных страниц (авторский вклад – 52 страницы): 6 статей в зарубежных научных

изданиях, входящих в базу данных Web of Science, 8 работ в сборниках материалов международных и российских конференций.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Kosova N.V., **Shindrov A.A.**, Slobodyuk A.B., Kellerman D.G. Thermal and structural instability of sodium-iron carbonophosphate ball milled with carbon // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 302. – P. 119-129.
2. Kosova N.V., **Shindrov A.A.** Na<sub>3</sub>FePO<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> as a cathode for hybrid-ion batteries – study of Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> electrochemical exchange // *Ionics.* – 2019. – V. 25. – P. 5829-5838.
3. Kosova N.V., **Shindrov A.A.**, Kabanov A.A. Theoretical and experimental study of reversible intercalation of Li ions in the Jarosite NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> structure // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 359. – P. 136950.

На диссертацию и автореферат поступило 7 положительных отзывов. Во всех отзывах отмечается актуальность темы, новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. В отзыве старшего научного сотрудника Центра фотоники и квантовых материалов Сколковского института науки и технологий (Москва) к.т.н. Федорова Ф.С. содержатся замечания: 1) насколько температурная устойчивость синтезированных соединений коррелирует с нагревом электролита при повышенных нагрузках аккумулятора? 2) Формируется ли межфазная граница при использовании электролитов, содержащих Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>, в исследованных ячейках? 3) Насколько существенно механическая обработка может влиять на стабильность? В какой атмосфере проводилась обработка? 4) В автореферате не отражен вывод о необходимости избытка Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для получения Na<sub>3</sub>FePO<sub>4</sub>CO<sub>3</sub> гидротермальным методом. Замечания в отзыве доцента Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А. к.т.н. Горшкова Н.В.: 1) в автореферате нет информации о кулоновской эффективности исследованных электродных материалов; 2) не обсуждаются результаты импедансных исследований. Замечания в отзыве старшего научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и

минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН (г. Апатиты) к.т.н. Куншиной Г.Б.: 1) каким методом установлен состав катодных материалов? 2) Почему выбраны гидротермальный и реологический методы синтеза? Какие характеристики катодных материалов фиксировали при определении оптимальных условий синтеза? Определяли ли дисперсность катодных материалов? 3) Не указано, какой избыток необходим для получения  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  гидротермальным методом; 4) какая информация получена в результате изучения магнитных свойств материалов? 5) Какое из изученных соединений является предпочтительным для использования в качестве электродного материала? Замечания в отзыве главного научного сотрудника Института химии ДВО РАН (г. Владивосток) д.х.н. Кавуна В.Я.: 1) соединение с температурой разложения  $761^\circ\text{C}$  не является неустойчивым; 2) согласно анализу структуры методом Вороного-Дирихле миграция щелочных ионов в гидрокосульфате невозможна, однако коэффициенты диффузии лития и натрия являются наиболее высокими; 3) для соотношений шаров и порошка и материала и углерода необходимо указывать, что сравнение по массе. Замечания в отзыве зав. кафедрой Самарского государственного технического университета, д.х.н., профессора Блатова В.А.: 1) данных ресурсных испытаний недостаточно, чтобы судить о перспективности материалов; 2) авторы объясняют разную электрохимическую активность  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  в Li и Na ячейках различием в радиусах ионов лития и натрия; в то же время значения коэффициента диффузии ионов практически совпадают; 3) не понятно, есть ли диффузионные каналы в  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Замечания в отзыве старшего научного сотрудника Вятского государственного университета (г. Киров) к.х.н. Строевой А.Ю.: 1) от чего зависело время механической обработки и какое влияние оказывало на свойства материала? Какой материал будет обладать лучшими характеристиками при разном времени обработки? 2) Как аморфизация сказывается на электрохимических свойствах материала? 3) Каким образом было проведено исследование  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  в качестве анодного

материала? Какой материал использовался в качестве катода? Отзыв профессора Казахского национального университета им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан) д.х.н. Курбатова А.П. (поступил после защиты) не содержал замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и наличием трудов оппонентов в сфере исследований диссертационной работы; широкой известностью ведущей организации своими исследованиями в области химии твердого тела и материаловедения.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

определены условия гидротермального и реологического синтеза однофазных катодных материалов: карбонат-фосфата  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ , гидроксосульфата  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и сульфат-фосфата  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ ;

показано, что из-за низкой термической стабильности получение композиционных материалов с углеродом можно осуществить путем механической обработки смесей  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ ,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  или  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  с углеродом при комнатной температуре;

показано, что циклирование в Li ячейке сопровождается  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ионным обменом на 85, 90 и 60 % для  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ ,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ , соответственно;

установлено, что в процессе интеркаляции ионов  $\text{Na}^+$  или  $\text{Li}^+$  в структуру  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  наблюдается обратимый переход кристаллической фазы в аморфное состояние;

показано, что в структурах  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  и  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  имеются 2D и 3D диффузионные каналы, в то время как в  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  движение ионов  $\text{Na}^+(\text{Li}^+)$  осуществляется за счет перестройки структуры в процессе циклирования.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

доказано, что карбонат-фосфат  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ , гидроксосульфат  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и сульфат-фосфат  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  могут выступать в качестве матриц для обратимой интеркаляции не только ионов  $\text{Na}^+$ , но и ионов  $\text{Li}^+$ ;

установлено, что перестройка структуры (превращение кристаллическое/аморфное)  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  сопровождается миграцией ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ ;

показано, что увеличение потенциала пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в изучаемых структурах связано с усилением индуктивного эффекта полианионов;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных экспериментальных физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного и ядерного гамма-резонанса, циклическая хронопотенциометрия и вольтамперометрия, гальваностатическое прерывистое титрование, спектроскопия электрохимического импеданса, а также теоретических методов: метод полиэдров Вороного-Дирихле, метод теории функционала плотности.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

разработаны низкотемпературные методы синтеза катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов, которые являются более безопасными и экономически более выгодными по сравнению с существующими;

показана возможность применения смешанно-анионных железонарийсодержащих соединений  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ ,  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  в качестве активной составляющей электродов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов исследования; измерения проводились на

сертифицированном оборудовании и откалиброванных приборах. Достоверность результатов обеспечивалась их воспроизводимостью и сопоставлением между собой данных, полученных разными, взаимно дополняющими методами исследования;

теоретические расчеты производились с использованием современного вычислительного оборудования и программного обеспечения.

**Личный вклад соискателя состоит:**

в выполнении лично автором поиска и анализа литературных данных, синтеза катодных материалов, непосредственном участии автора в обработке полученных экспериментальных данных и проведении теоретических расчетов, интерпретации всех полученных результатов, подготовке научных публикаций по выполненной работе, личном участии автора в апробации результатов исследования.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: 1) в докладе не прозвучало, какие условия синтеза считались оптимальными; 2) в докладе не были приведены доказательства образования аморфного состояния гидрокосульфата железа натрия при циклировании в электрохимической ячейке; 3) в работе не был раскрыт механизм образования аморфного состояния.

Соискатель ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию: 1) в работе оптимальными считались такие условия, при которых получались однофазные соединения без каких-либо примесей; 2) переход кристаллической фазы в аморфное состояние был доказан методом электронной дифракции; 3) вопрос о механизме перехода кристаллическое - аморфное выходит за рамки данной диссертационной работы и требует использования *in situ* методов исследования.

На заседании 6 октября 2021 г. диссертационный совет принял решение: за решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для химии твердого тела и, в частности, для развития научных и прикладных

аспектов получения катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов, присудить Шиндрову А.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 17 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета

академик РАН

Ляхов Николай Захарович

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

08.10.2021

