

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шиндрова Александра Александровича на тему «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

Диссертационная работа Шиндрова Александра Александровича посвящена разработке синтеза смешанно-анионных железо-натрийсодержащих соединений, исследованию их кристаллической структуры и физико-химических свойств, а также изучению возможности их применения в качестве активной составляющей электродов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов.

*Актуальность* работы не вызывает сомнений и обусловлена необходимостью создания альтернативы широко распространенным сегодня литий-ионным аккумуляторам. Ряд проблем, таких, как неравномерное распределение литийсодержащего сырья в земной коре, а также его относительно малая распространенность, в сравнении, например, с другим щелочным металлом натрием, приводит к постоянному удорожанию лития и, как следствие, к росту цен на литий-ионные аккумуляторы. Соответственно, возникает задача перехода от литий-ионных к иным метал-ионным аккумуляторам, в том числе натриевым.

Автором достаточно аргументированно обоснован выбор объектов исследования – это железо-натрийсодержащие соли со смешанными анионами, а именно, фосфат-карбонат, фосфат-сульфат и гидроксо-сульфат. Выбор автором для исследования смешанно-анионных материалов реализуется в рамках относительно нового подхода, предполагающего управление окислительно-восстановительным потенциалом пары  $M^{(n+1)+}/M^{n+}$  не за счет создания разных сочетаний катионов переходных металлов, а вследствие комбинации различных анионов в структуре электродного материала.

### *Научная новизна*

Кратко выделим основные положения, определяющие новизну работы:

- изучены процессы образования композиционных материалов на основе смешанно-анионных железо-натрийсодержащих солей и углерода с использованием механической обработки;
- выявлено влияние циклирования в электрохимической ячейке на структуру и устойчивость исследуемых материалов;
- исследованы электрохимические процессы, протекающие в натриевой и литиевой электрохимических ячейках с участием смешанно-анионных железо-натрийсодержащих солей, доказано протекание ионного обмена и образование катион-смешанных натрий-литийсодержащих солей;
- выполнена оценка путей миграции ионов щелочных металлов, определены значения их коэффициентов диффузии.

*Практическая значимость* определяется тем, что результаты работы могут быть использованы в качестве конкретных рекомендаций при получении композиционных углеродсодержащих катодных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами. Кроме того, в работе представлены характеристики материалов, пригодных для использования в качестве катода в металл-ионных аккумуляторах.

Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования актуальны и имеют важное как научное, так и практическое значение.

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть и главы, в которой изложен и обсужден экспериментальный материал, а также заключения.

#### *Основные научные результаты и их значимость для науки и производства*

*Во введении* отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

*Первая глава* диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования. Перед диссертантом стояла сложная задача обобщения и систематизации значительного объема литературы, затрагивающей различные аспекты исследования металл-ионных аккумуляторов, такие, как их классификация, способы получения, способы улучшения физико-химических свойств, с которой диссертант успешно справился. Литературный обзор изложен логично, последовательно, компактно и иллюстрирует важность темы исследований. Автором сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении.

*Во второй главе* диссертации описаны использованные в работе методы синтеза и исследования смешанно-анионных железо-натрийсодержащих солей. Приведен обширный комплекс современных физико-химических методов, демонстрирующий высокий экспериментальный уровень диссертации.

*В третьей главе* представлены основные полученные в работе экспериментальные результаты и проведено их обсуждение. Глава разделена на четыре раздела, в первых трех из которых подробно рассматриваются структура и свойства изученных в работе соединений: карбонат-фосфата, гидроксосульфата и сульфат-фосфата железа-натрия.

Карбонат-фосфат и гидроксосульфат железа-натрия были получены методом гидротермального синтеза, а карбонат-сульфат железа-натрия – с использованием реологического метода синтеза с последующей термической обработкой. Композиционные материалы на основе полученных солей с углеродом получали путем механической обработки в шаровой мельнице. Для всех полученных солей методом полнопрофильного анализа установлена кристаллическая структура, а также определена температура термического разложения. Карбонат-фосфат кристаллизуется в моноклинной сингонии, а гидроксосульфат и сульфат-фосфат – в тригональной сингонии. Термическая устойчивость увеличивается в ряду гидроксосульфат – карбонат-фосфат – сульфат-фосфат железа-натрия.

Определено влияние механической обработки на размер частиц углеродсодержащих композиционных материалов. Показано, что механическая обработка с углеродом приводит к уменьшению размера частиц с 1.0 – 2.5 мкм до 500 – 600 нм для карбонат-фосфата и с 200 до 80 мкм для гидрокосульфата. Для сульфат-фосфата, напротив, механообработка с углеродом приводила к образованию агломератов частиц с размером до 10 – 50 мкм.

На основании полученных структурных данных в работе выполнен анализ путей миграции ионов щелочных металлов при помощи метода полиэдров Вороного-Дирихле. Согласно полученным результатам, миграция ионов щелочных металлов в структуре карбонат-фосфата и сульфат-фосфата реализуется за счет переноса по двумерным и трехмерным каналам, в то время как для гидрокосульфата перенос осуществляется в неравновесных условиях вследствие перестройки структуры в процессе циклирования.

Значения коэффициентов диффузии ионов щелочных металлов определялись методом гальваностатического прерывистого титрования. Установлено, что меньшие по размеру ионы лития обеспечивают более быстрый ионный транспорт, при этом наблюдался рост величины коэффициента диффузии как лития, так и натрия, в ряду карбонат-фосфат – сульфат-фосфат – гидрокосульфат.

В работе изучены электрохимические свойства смешанно-анионных железонарийсодержащих солей в натриевой и литиевой ячейках. Показано, что циклирование в литиевой ячейке сопровождается электрохимическим  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ионным обменом, при этом степень обмена возрастает в ряду сульфат-фосфат – карбонат-фосфат – гидрокосульфат. Также выявлены структурные изменения, происходящие при циклировании. Показано, что наиболее стабильной структурой характеризуется карбонат-фосфат, для которого интеркаляция ионов натрия приводит к изменению объема элементарной ячейки на 1.7%. Для гидрокосульфата интеркаляция как натрия, так и лития приводит к переходу из кристаллического состояния в аморфное, а для сульфат-фосфат интеркаляция натрия при низких значениях напряжения приводит к разложению основной фазы.

Также в работе показано, что начальная разрядная емкость для всех исследуемых солей была различной. Наибольшие ее значения были зафиксированы для карбонат-фосфата, и в натриевой ячейке составляли 98% от теоретической ёмкости. Для гидрокосульфата значения начальных разрядных емкостей в натриевой и литиевой ячейках были соответственно 60 и 68% от теоретической емкости, а для сульфат-фосфата – 55 и 30% соответственно.

В четвертом разделе третьей главы было выполнено исследование влияния характера соединения полиэдров в структуре солей и индуктивного эффекта на потенциал пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Показано, что увеличение потенциала пары напрямую связано с усилением индуктивного эффекта полианионов.

Необходимо отметить, что после каждого раздела в третьей главе делается заключение, что облегчает восприятие материала и демонстрирует умение диссертанта обобщать данные. Текст диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований

сформулированы в виде семи выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

*Достоверность* полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их воспроизводимостью, применением взаимно дополняющих методов исследования.

При чтении диссертации возникли следующие *замечания и вопросы*:

1. Чем обусловлен выбор соотношения электродного материала и углерода как 80:20?
2. В работе в большинстве таблиц, содержащих структурные характеристики исследуемых соединений, приведены величины с различным числом значащих цифр после запятой. Чем это обусловлено? Подразумевает ли это разную точность в определении параметров элементарной ячейки и координат атомов для одного и того же соединения?
3. Приведенные в работе результаты анализа локальной структуры не соотнесены с результатами рентгеноструктурного анализа. Какие основные тенденции могут быть выявлены при их совместном обсуждении?
4. В работе было показано, что миграция ионов щелочных металлов в гидрокосульфате, в отличие от карбонат-фосфата и сульфат-фосфата, осуществляется не по каналам, а за счет перестройки структуры в процессе циклирования. Оказывает ли это значимое влияние на функциональные свойства материала?
5. Какое влияние оказывает природа аниона на величины ионного обмена и разрядной емкости для исследуемых солей?
6. На основании всех полученных в работе характеристик исследуемых смешанно-анионных железо-натрийсодержащих солей, таких как коэффициент диффузии, величина ионного обмена, разрядная емкость, устойчивость структуры при циклировании в электрохимической ячейке, какое из соединений является наиболее перспективным для применения в качестве электродного материала металл-ионного аккумулятора?

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

*Апробация работы.* Основные результаты диссертационной работы Шиндрова А.А. изложены в 14 публикациях, в том числе 6 статьях, рекомендованных ВАК, а также были представлены на восьми различных научных конференциях.

*Автореферат.* Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

*Общая оценка работы.* В целом, работа представляет собой *законченное научное исследование*, посвященное разработке синтеза смешанно-анионных железо-натрийсодержащих соединений, исследованию их кристаллической структуры и физико-химических свойств, а также изучению возможности их применения в качестве активной составляющей электродов для натрий-

и литий-ионных аккумуляторов. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Диссертация представляет собой *научно-квалификационную работу*, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований выявлена взаимосвязь между составом и физико-химическими свойствами перспективных для практического применения в металл-ионных аккумуляторах материалов, что имеет существенное значение для химии твердого тела.

Считаю, что диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20 марта 2021 г. № 426, а ее автор Шиндров Александр Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Доцент кафедры физической и неорганической химии  
Института естественных наук и математики  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Доктор химических наук, доцент

Тарасова Наталия Александровна

[Natalia.Tarasova@urfu.ru](mailto:Natalia.Tarasova@urfu.ru)

+7(343) 251-79-27

620000 Екатеринбург, ул. Мира, 9

10.09.2021



*Тарасова*

