

ОТЗЫВ

на автореферат кандидатской диссертации *Шиндрова Александра Александровича*
**«СМЕШАННО-АНИОННЫЕ ЖЕЛЕЗО-НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ
КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ»,**

представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертационное исследование Шиндрова А.А. посвящено поиску новых катодных материалов из группы смешанно-анионных натрийсодержащих соединений d-металлов. Такие соединения характеризуются достаточной структурной устойчивостью, высоким рабочим напряжением и высокой теоретической ёмкостью. В частности, в представленной работе объектами исследования были выбраны карбонат-фосфат железа-натрия $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, гидроксо-сульфат железа-натрия $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и сульфат-фосфат железа-натрия $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$, исследованные, в том числе, в смешанных Na^+/Li^+ электролитах. Стоит отметить, что данная работа актуальна и соответствует последним тенденциям в электрохимии, прогресс которой, особенно в области ХИТ, связан с разработками и достижениями в материаловедении.

Целью диссертационного исследования является определение оптимальных условий синтеза однофазных катодных материалов на основе ряда смешанно-анионных железонатрийсодержащих соединений с общей формулой $\text{Na}_x\text{Fe}_y(\text{A})_m(\text{B})_n$ (где $\text{A}, \text{B} = \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-$); детальное изучение их кристаллической структуры, проводящих и электрохимических свойств при циклировании в натриевых и литиевых ячейках. Для достижения данной цели, автор поставил и решил несколько задач, связанных с поиском оптимальных условий синтеза материалов, анализа и уточнения их структуры, а также изучения емкостных свойств полученных материалов и анализа их электрохимического поведения. Большинство данных подкреплено с помощью расчетных методов и *ab initio* вычислений методом функционала плотности.

Диссертационная работа соискателя состоит из введения, трёх глав, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Во введении описывается актуальность работы, цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, методология и методы исследования, сформулированы выносимые на защиту положения. В первой главе проанализировано содержание известных работ по тематике исследования, даны представления о металл-ионном аккумуляторе, представлен обзор о методах получения и методах изучения смешанно-анионных катодных материалов.

Во второй главе описаны методы получения и модифицирования катодных материалов $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$, а также перечислены физико-химические и теоретические методы, применяемые в работе, с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента с использованием гидротермального, реологического методов синтеза. Также обсуждается получение композиционных материалов с углеродом, путем механической обработки, подготовка электродов и сборка электрохимической ячейки.

В третьей главе рассмотрены структура и свойства изученных соединений: карбонат-фосфата железа-натрия $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, гидроксо-сульфата железа-натрия $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и сульфат-фосфата железа-натрия $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$, а в четвертом разделе рассмотрено влияние природы анионов на потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

В ходе работы были определены оптимальные условия гидротермального и реологического методов синтеза однофазных катодных материалов. Изучены электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ как в Na, так и в Li ячейках, в том числе показано, что циклирование в Li ячейке сопровождается электрохимическим Na^+/Li^+ ионным обменом, установлена степень Na^+/Li^+ обмена. Исследовано влияние характера соединения полиэдров и индуктивного эффекта на потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в системах $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$. Показано, что увеличение потенциала пары напрямую связано с усилением индуктивного эффекта полианионов.

Важным направлением в работе, по моему мнению, является установленная связь структуры и структурных превращений в процессах интеркаляции-деинтеркаляции ионов щелочных металлов с характеристиками разрабатываемых источников тока для новых и перспективных катодных материалов.

Научная новизна данной работы связана с разработкой и оптимизацией методов получения этих катодных материалов для создания ХИТ.

Учитывая изложенное в автореферате, можно заключить, что Шиндров А.А. систематически проделал значительный объем работы, и обосновал полученные результаты. Тем не менее, к автореферату данной диссертации имеется несколько комментариев и вопросов:

(1) Практически во всех электрохимических системах часть энергии рассеивается в виде тепла, например, на нагрев электролита. В аккумуляторах это бывает особенно выражено. Насколько температурная устойчивость синтезированных соединений коррелирует с нагревом электролита при повышенных нагрузках аккумуляторов?

(2) В случае Li^+ ХИТ, формируется межфазная граница – пассивирующий слой, "твердый электролит" («solid electrolyte interface»), играющая важную роль в работе

аккумулятора. Что происходит в случае использования электролитов, содержащих Na^+ и Li^+ , в исследованных ячейках?

(3) Насколько существенно механическая обработка может влиять на стабильность? В какой атмосфере проводилась обработка, был ли использован жидкий азот?

(4) В выводе 1 обсуждается необходимость избытка Na_2CO_3 для получения $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$ гидротермальным методом. Однако в автореферате данный вывод не отражен. Считаю, что необходимо это отразить при ответе или в докладе.

Я считаю, что указанные комментарии и заданные вопросы являются уточняющими и не оказывают существенного влияния на полученный результат, качество и значимость данной работы. В данной научно-квалификационной работе Шиндров А.А. представил новые научно обоснованные решения и результаты исследований в области катодных материалов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов, имеющие существенное значение для развития области ХИТ и технического развития страны в целом.

Автором диссертационного исследования опубликованы 14 работ, из которых 6 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК. Результаты работы были апробированы на ряде научных конференций. Считаю, что данная работа удовлетворяет требованиям, установленными ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Шиндров Александр Александрович, безусловно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности **1.4.15. - Химия твердого тела.**

Старший научный сотрудник

Центра Фотоники и Квантовых Материалов,

Автономной некоммерческой образовательной организации высшего профессионального образования “Сколковский институт науки и технологий”

к.т.н. Федоров Ф.С., специальность 02.00.05 - электрохимия

тел. 8-903-384-94-67


email: f.fedorov@skoltech.ru

адрес: 121205, Московская обл., Москва, улица Нобеля, 3.



Подпись Федорова Ф.С. подтверждает

РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВАНИЯ

 Федоров Ф.С. 3.09.2024