

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Шиндрова Александра Александровича

«Смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела

В настоящее время наблюдается коммерциализация натрий-ионных аккумуляторов, которые по принципу функционирования подобны мощным и энергоёмким литий-ионным аккумуляторам. Натрий-ионные аккумуляторы занимают ниши там, где значимее стоимость энергоёмкости и доступность сырья. Вместе с этим, концепция смешанных литий-натрий-ионных перезаряжаемых систем допускает балансировку между достоинствами и недостатками этих источников тока. Характеристики аккумуляторов определяются свойствами функциональных материалов. Поэтому разработка электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и смешанных литий-натрий ионных аккумуляторов является **актуальной** задачей.

Перспективным для применения в качестве материалов положительного электрода (анода) является ряд смешанно-анионных соединений натрия и d-металлов ввиду их структурной устойчивости, высокого рабочего потенциала, высокого теоретического предела электроёмкости. Для многих из этих соединений недостаточно полно изучены вопросы стабильности структуры, особенности переноса ионов в структуре и электрохимического функционирования в целом. В связи с этим представляемое к защите диссертационное исследование, посвящённое синтезу карбоната-фосфата железа(II)-натрия, гидроксосульфата железа(III)-натрия, сульфата-фосфата железа(III)-натрия, изучению кристаллической структуры и функционального поведения этих соединений в натрий-ионных и смешанных литий-натрий ионных ячейках является **значимым с научной и практической** точек зрения.

Структура диссертационной работы традиционная. Работа изложена на 136 страницах (включая титульный лист и содержание) и состоит из введения, трёх глав (глав с аналитическим обзором и описанием подходов к исследованию, а также главы, раскрывающей основные результаты), заключения, списка сокращений, списка литературы из 127 источников.

Во *введении* автор обосновывает актуальность темы исследования и обращает внимание читателя на перспективность натрий-ионных аккумуляторов

и выбранных объектов исследования в приложении к катодам. Достижение цели работы, обозначенной во введении, раскрывается в основной части работы. Систематизируя и анализируя *литературные сведения*, автор доказывает перспективность представителей нового класса катодных материалов литий-натрий-ионных аккумуляторов, подводит к заключению о необходимости более детального исследования их структурных особенностей и электрохимического поведения.

Автор предлагает гидротермальный синтез карбоната-фосфата железа(II)-натрия и гидросульфата железа(III)-натрия, реологический подход подготовки смеси прекурсоров с последующим термолизом для получения сульфата-фосфата железа(III)-натрия. Для получения электродных композитов активного материала с электропроводящей добавкой (углеродом) применяется механическая обработка. Широкий ассортимент применяемых физико-химических методов представляется необходимым для всестороннего **достоверного** исследования и сравнительного анализа материалов. Примечательно, что в комплексе с экспериментом автор применяет расчётные методы для оценки путей миграции ионов щелочных металлов в структуре, структурной стабильности и зависимости напряжения ячейки от заполнения структуры ионами щелочного металла.

Для *карбоната-фосфата железа(II)-натрия* и его композитов с углеродом устанавливается неизменность кристаллической структуры, но значительное окисление железа в процессе механической обработки, снижение термической устойчивости для композитов. При близком значении начальной удельной ёмкости для чистого вещества и его композита с углеродом, композит демонстрирует улучшенное поведение при высоких токовых нагрузках в натриевых электрохимических ячейках. Начальная удельная ёмкость материалов близка к теоретическому пределу. Убедительно доказывается, что электродный процесс одноэлектронный. Пионерское исследование поведения композитов в ячейке с литиевым электродом и электролитом на основе соли лития демонстрирует литий-натрий-ионный обмен, устанавливается степень замещения при незаметных структурных изменениях. Указываются особенности зависимости эффективного коэффициента диффузии ионов от потенциала электрода, а также от номера цикла.

Для *гидросульфата железа(III)-натрия* устанавливается устойчивость структуры к механической обработке и неустойчивость к термообработке. Предсказываемая расчётными методами возможность полного замещения натрия литием в результате ионного обмена, в ячейке с литиевыми электродом

и электролитом на основе соли лития реализуется на уровне, близком к 90%. При этом получается кристаллическая фаза, которая не может быть получена прямым гидротермальным методом. Также предсказываемая расчётом возможность миграции ионов металлов либо при повышенных температурах, либо со структурными перестройками, соответствует экспериментально показанному редкому электрохимическому поведению с обратимым превращением кристаллической в аморфную фазу. По мере циклирования активный материал переходит полностью в аморфную фазу, электродный процесс становится однофазным, в электродном композите кристаллизуются $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Fe_2O_3 . Среди особенностей электрохимического поведения отмечается значительное увеличение эффективного коэффициента диффузии ионов щелочного металла при переходе от первого ко второму циклу.

Для *сульфата-фосфата железа(III)-натрия* устанавливается локальная структура. Электрохимическое поведение исследуется и как катодного материала, и как анодного; устанавливается нижняя граница напряжений, соответствующая границе структурной стабильности соединения; предлагаются реакции, ответственные за разложение материала в области низких потенциалов. Средние значения эффективного коэффициента диффузии ионов высоки и удивительно близки для случаев применения техники гальваностатического прерывистого титрования в процессе заряда и разряда. Расчётным путём показано, что транспорт ионов осуществляется в одном кристаллографическом направлении.

Автор лаконично и грамотно представляет суждения, отличительно дополняет текст диаграммами и таблицами. Заключение к главам и к разделам способствуют лучшему восприятию текста.

Основные результаты и выводы, сформулированные в заключении ко всей работе, соответствуют основному содержанию работы и положениям, выносимым на защиту. Автор формулирует перспективы дальнейшей разработки темы.

Научной новизной отмечаются результаты исследования: *процессов формирования композитов* активный материал / углерод при механической обработке; структурных превращений и электрохимического поведения активных материалов при тестировании в ячейках с натриевыми электродом и солью в составе электролита, а также в ячейках с литиевыми электродом и солью в составе электролита; ионопроводящих свойств расчётным и экспериментальными подходами.

Материал работы в достаточной мере отражён в автореферате, полностью соответствует научным публикациям и докладам на конференциях. По теме диссертации автором опубликованы 6 публикаций в высокорейтинговых изданиях, индексируемых Scopus и Web Of Science, и тезисы 8 докладов.

Вместе с этим хотелось бы обратить внимание диссертанта на следующие возникшие при знакомстве с работой **вопросы**, обнаруженные **неточности** и **рекомендации**.

1. В 1-м выводе автор сообщает, что он определил *оптимальные* условия синтеза однофазных катодных материалов. Какие характеристики функционального материала принимались во внимание при нахождении оптимума условий и чем обусловлен выбор этих характеристик?
2. Значения температуры, которые приводятся в выводе 2, соответствуют первому *максимуму скорости* разложения; температура разложения ниже приводимых значений.
3. На степень ионного обмена должно влиять достигнутое соотношение концентраций ионов в жидком электролите. Каким был контроль этого соотношения?
4. Имеются вопросы и комментарии к описанию методики эксперимента.
 - а) при том, что электрохимические измерения, согласно описанию, проводились при комнатной температуре, желательно уточнение — какие серии ячеек тестировались в максимально идентичных условиях, а для каких условия рандомизированы;
 - б) какой была амплитуда задаваемого переменного параметра при измерении спектров электрохимического импеданса?
 - в) для гальваностатического прерывистого титрования как обосновывается выбор длительности релаксации?
5. Автор не обсуждает то, что для исследованных им катодных материалов среднее напряжение коррелирует с термической устойчивостью и обратно коррелирует со степенью ионного обмена (с. 116; выводы 2-3). Интересно проверить эти корреляции и предложить общую основу для этих свойств.
6. Несмотря на в целом хороший язык изложения, в тексте встречаются неудачные выражения и опечатки, например: «электрохимические характеристики могут быть активированы» (с. 29), «...+4NH₄ +...» (с. 50), «увеличивая... электрохимические свойства» (с. 120).

Приведённые вопросы и замечания не умаляют значимости и ценности защищаемых результатов.

Заключение

Диссертационная работа Шиндрова А. А. выполнена на высоком научном уровне. Защищаемые результаты являются новыми, обоснованными и имеющими весомое научное и практическое значение. Направленность и содержание работы позволяет её отнести к специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела.

Диссертация написана доходчивым языком, искусно оформлена. Автореферат, опубликованные работы и основное содержание диссертации соответствуют друг другу.

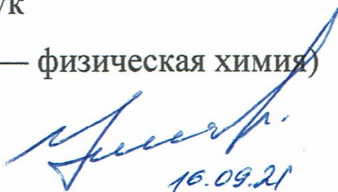
Работа отвечает требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 с изменениями, внесёнными Постановлением правительства РФ от 20 марта 2021 г. №426, а её автор, Шиндров Александр Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела.

Доцент кафедры физической химии

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

кандидат химических наук

(специальность 02.00.04 — физическая химия)


16.09.21

Арсений Владимирович УШАКОВ

Адрес: ул. Астраханская, д. 83, Саратов, 410012.

Тел. +7 (8452) 51–64–13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

