

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА  
ФТИ 34.01.02 при Федеральном государственном бюджетном  
учреждении науки Физико-техническом институте  
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по диссертации  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело №

Решение диссертационного совета от 21.12.2023 № 10

О присуждении Ложкиной Дарине Андреевне, гражданину РФ, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов», по специальности 1.3.11 – «физика полупроводников» принята к защите «20» апреля 2023 г., протокол № 6, диссертационным советом Физико-технического института 34.01.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, расположенном по адресу 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26, утвержденным 12 июля 2019 г. приказом директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 75.

Соискатель Ложкина Дарина Андреевна, 02 ноября 1994 года рождения, в 2017 г. окончила химический факультет федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», в 2019 г. Ложкина Д.А. окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по направлению физическая химия и химия твердого тела, в 2023 г. закончила очную аспирантуру ФТИ им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по специальности 1.3.11 – «физика полупроводников». В настоящее время занимает должность младшего научного сотрудника в лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, расположенном по адресу 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

**Научный руководитель** – Астрова Екатерина Владимировна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории мощных полупроводниковых приборов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (СПбПУ)» (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29) в своем заключении, подписанном директором Института машиностроения, материалов и транспорта, доктором технических наук,

профессором, Поповичем Анатолием Анатольевичем и утвержденном проректором по организационно-правовым вопросам Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ), доктором технических наук В.В. Сергеевым, дала положительный отзыв и отметила, что диссертационная работа является актуальной, законченной работой, которая выполнена на высоком научном уровне и соответствует профилю совета 34.01.02 (специальность 1.3.11 – «физика полупроводников»).

В отзыве содержатся следующие замечания:

1. Оформление: Диссертационная работа оформлена не в классическом варианте, отсутствует раздел постановка задачи;
2. Рекомендации: исследовать соотношение закрытой и открытой пористости для спечённых образцов. Для увеличения доли открытой пористости предлагается применить спекание с исчезающей фазой;
3. Предложение: для улучшения понимания процессов на электродах и наглядности представления результатов исследований в главах 4 и 6 рекомендуется применять циклическую вольтамперометрию и/или  $dQ/dV$ .

Сделанные замечания носят частный характер и не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертации, не снижают научной и практической значимости диссертации.

Автореферат и публикации полно и достоверно отражают содержание диссертации и её основные положения и выводы. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности, а также объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа Ложкиной Дарины Андреевны «Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов» полностью отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор Ложкина Дарина Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «физика полупроводников».

#### **Официальные оппоненты:**

Кулова Татьяна Львовна – доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока ФБГУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр.31, к. 4.

Гуревич Сергей Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией полупроводниковой квантовой электроники ФБГУН Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

### **Вопросы и замечания официального оппонента Т.Л. Куловой**

1. В работе использовался электролит достаточно сложного состава (1M LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат-пропиленкарбонат-диэтилкарбонат-этилметилкарбонат-пропилацетат). Такой электролит обычно используют в литий-ионных аккумуляторах при температурах ниже минус 30 °С. Однако в диссертации нет результатов исследований при низких температурах. Чем руководствовались при выборе состава электролита?

2. Результаты, представленные в таблице 3.1, полученные при потенциодимическом циклировании, отличаются от результатов, полученных при гальваностатическом циклировании. Необходимо объяснить это несоответствие.

3. Добавка фторэтиленкарбоната к электролиту исследована только для одной концентрации (10%). Чем руководствовались при выборе данной концентрации?

4. На Рисунке 4.18б приведена зависимость разрядной емкости при разных токах от номера цикла для электродов, отождествленных при разных температурах. Сделан вывод, наилучшую работоспособность при разных токах демонстрирует анод 600 °С Ni. Однако результаты длительного циклирования для данного электрода отсутствуют.

5. На рис. 3.10 не указано чему соответствуют цифровые обозначения около кривых. Рисунок 3.14. содержит ошибку в подрисуночной подписи (лишняя фраза). В подписи к Рисунку 3.3 следовало также указать время отжига.

6. После фразы «Зависимости ЦВА в целом имеют вид, характерный для кремниевых электродов.» необходима ссылка на литературный источник (стр. 35).

### **Вопросы и замечания официального оппонента С.А. Гуревича**

1. При обсуждении формы заряд-разрядных кривых спеченных кремниевых порошков (стр. 32) необратимая емкость первого цикла объясняется только образованием SEI. Однако причина может быть и в самом материале, что, возможно, заслуживает дополнительного анализа.

2. Наличие резкого максимума на температурной зависимости емкости спеченного кремниевого порошка справедливо объясняется тем, что с ростом температуры проводимость материала резко возрастает, а пористость резко уменьшается. Однако не понятно, почему эти факторы так сильно влияют на циклируемость образцов (рис. 3.13).

3. В разделе 5.5 оценка энергии активации диффузии атомов Si в матрице SiO<sub>x</sub> делается в предположении, что при температуре более 1000 °С среднее расстояние между кристаллитами  $L$  пропорционально диффузионной длине  $L_d$ . Само по себе данное предположение спорное и возможно оно требует дополнительного обоснования.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловливается их высокой квалификацией, а также сходством тематик работ, проводимых ведущей организацией и оппонентами, с тематикой диссертационной работы.

На защите на все замечания соискателем даны исчерпывающие квалифицированные ответы.

На автореферат поступило 5 отзывов, все они положительные.

**Отзыв к.х.н. Е.В. Махониной**, старшего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, к. 826)

**Замечания:**

1. В раздел «Научная новизна» внесен пункт по способу получения пористого кремния путем спекания нанопорошка. На наш взгляд в автореферате недостаточно полно раскрыта новизна этого пункта.

2. В процессе карбонизации Si фторуглеродом выделяется газообразный фторид кремния – сильный яд. Не будет ли производство из-за этого слишком дорогим, целесообразно ли это (обеспечение безопасности производства)?

3. Не совсем ясно, что улучшает электрохимические характеристики анодного материала на основе карбонизированного Si – включение в их состав Ni или графитизация слабоупорядоченного углерода (Ni – выступает в роли катализатора).

4. Если в качестве основной причины того, что высокотемпературные образцы не заряжаются, указано обогащение оксидной матрицы кислородом, с чем успешно справляется травление материала в HF, не ясно для чего нужна формировка материала низкими значениями плотности тока. Каким образом циклирование при низкой плотности тока связано с содержанием кислорода в матрице?

**Отзыв к.ф.-м.н. Л.А. Осминкиной**, ведущего научного сотрудника кафедры медицинской физики, руководителя лаб. физических методов биосенсорики и нанотераностики физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2.)

**Без замечаний**

**Отзыв д.х.н. О.В. Ярмоленко**, заведующей лабораторией электрохимической динамики и электролитных систем ФГБУН Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (142432, г. Черноголовка, Московская область, проспект ак. Семенова, д.1)

**Без замечаний**

**Отзыв к.ф.-м.н. Ю.А. Жаровой**, старшего научного сотрудника лаб. мощных полупроводниковых приборов ФГБУН Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук (194021, г.Санкт-Петербург, Политехническая ул.,26)

**Замечания:**

1. При прочтении автореферата, где содержится краткое изложение второй части третьей главы диссертации не совсем понятно изложено почему для изготовления электродов, обладающих высокой циклической стабильностью

и мощностными характеристиками оптимальной температурой является 1150 °С, уточняется что образцы деградируют при более низких и высоких температурах, есть пояснение для высокотемпературной обработки и связанный с ней рост размера зерна Si, но что происходит при температурах менее 1150 °С?

2. Имеются незначительные опечатки

**Отзыв к.х.н. Р.В. Апраксина**, заведующего лаб. новых функциональных материалов для химических источников тока ФГБУН Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук (194021, г.Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26)

**Замечания:**

1. Все значения исследуемых параметров в тексте автореферата приведены без указания погрешности и воспроизводимости. Это относится, как к получаемым напрямую экспериментальным значениям, например разрядной емкости, так и значениям, полученным с помощью линейной регрессии, например энергиям активации.
2. При формулировании цели работы делается акцент на получении материалов с высокой энергоемкостью, но при этом в автореферате не приводится сравнительный анализ полученных значений емкости относительно других работ, исследующих схожие материалы.
3. В тексте автореферата встречаются опечатки, например на стр.6 «при разряде 2 мВ», когда должно быть 2 В.
4. Некоторые обозначения на рисунках не раскрываются в тексте, что затрудняет их восприятие. Например, на рис.13а отмечена пунктирная линия  $i_{in}$ , роль которой не поясняется.

Диссертационный совет отмечает, что в рамках выполненных соискателем работ по разработке принципов формирования кремнийсодержащих материалов, обладающих высокой энергоемкостью, были получены следующие наиболее важные результаты:

1. Предложен способ получения пористого кремния путем спекания нанопорошка;
2. Обнаружено, что в процессе отжига смеси  $Si-C-Ni(NO_3)_2$  образуются силициды никеля, которые снижают температуру образования карбида кремния  $\beta-SiC$  с 1100 до 800 °С;
3. С помощью рентгенофазового анализа исследована температурная зависимость количества кремния, выделяющегося в процессе диспропорционирования  $SiO$ . Выявлена анизотропная деформация образующихся при этом нанокристаллитов кремния;
4. Определены энергии активации процессов нуклеации Si кристаллитов  $E_{a1} = 1.64$  эВ и их роста  $E_{a2} = 2.38$  эВ при диспропорционировании  $SiO$ ;
5. Предложено формировать композитный  $SiO/C$  материал путем взаимодействия монооксида кремния со фторуглеродом и исследованы электрохимические характеристики анодов на основе этого материала;

Диссертация является законченной, последовательной и внутренне согласованной научной работой, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов, полученных с помощью различных методов анализа, а также их согласованностью с литературными источниками.

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в синтезе материалов, изготовлении образцов, сборке электрохимических ячеек, проведении электрохимических измерений, в обработке и анализе результатов исследований, в подготовке публикаций.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, а также в тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях.

### **Список публикаций**

1. Астрова, Е.В. Аноды литий-ионных аккумуляторов, полученные спеканием кремниевого нанопорошка / Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.М. Румянцев, А.В.Нащекин, А.В. Парфеньева, **Д.А. Ложкина** // Электрохимия. – 2019. – Т.55, № 3– с.318-328;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение гальваностатических и циклических вольтамперных измерений, обработка и обсуждение полученных данных.

2. Астрова, Е. В. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка / Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, А. В. Нащекин, А. В. Парфеньева, **Д. А. Ложкина**, М. В. Томкович Ю. А. Кукушкина // Физика и техника полупроводников – 2019 – Т. 53, № 4. – С. 540–549;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** проведение экспериментов направленных на изучение влияния времени отжига на структуру спеченного кремния, изготовление образцов, анализ и обсуждение полученных результатов.

3. **Ложкина, Д.А.** Импедансная спектроскопия пористых кремниевых и кремний-углеродных анодов, полученных спеканием / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // ФТП. – 2020. – Т.54, № 3– с. 310-318;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение измерений импеданса, обработка, анализ и обсуждение полученных импедансных данных, подготовка публикации.

4. **Ложкина, Д.А.** Формирование кремниевых нанокластеров при диспропорционировании монооксида кремния / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин // ФТП. – 2021. – Т.55, №4. – С.373-387;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез материала, обработка, анализ и обсуждение данных рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии, подготовка публикации.

5. **Ложкина, Д.А.** Моноокись кремния, карбонизированная фторуглеродом, как композитный материал для анодов литий-ионных аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.И. Лихачев, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, А.Н. Смирнов, В.П. Улин // ЖТФ. – 2021. – Т.91, №9. – С.1381-1392;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка двухэлектродных ячеек, проведение гальваностатических измерений, анализ, обработка и обсуждение электрохимических и физико-химических измерений (данные рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии), подготовка публикации.

6. **Ложкина, Д.А.** Зависимость электрохимических параметров композитных SiO/C-анодов для литий-ионных аккумуляторов от состава и температуры синтеза / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев// ЖТФ. – 2022.– Т.92, №3 – С.421-434;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение гальваностатического циклирования и измерений импеданса, анализ, обработка и обсуждение электрохимических и физико-химических данных (данные гелиевой пикнометрии и данные адсорбции азота метод Брауэра-Эммета-Теллера), подготовка публикации.

7. **Lozhkina, D.A.** Influence of the Ni Catalyst on the Properties of the Si-C Composite Material for LIB Anodes / D.A. Lozhkina, V.P. Ulin, M.E. Kompan, A.M. Rummyantsev, I.S. Kondrashkova, A.A. Krasilin, E.V. Astrova // Batteries. – 2022. – V.8. – 102;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка двухэлектродных ячеек, проведение гальваностатического циклирования, обработка, анализ и обсуждение электрохимических измерений, данных рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света, подготовка публикации.

8. Parfeneva, A.V. Influence of fluoroethylene carbonate in the composition of an aprotic electrolyte on the electrochemical characteristics of LIB anodes based on carbonized nanosilicon / A.V. Parfeneva, A.M. Rummyantsev, **D.A. Lozhkina**, M.Y. Maximov, E.V. Astrova // Batteries. – 2022. – V.8. – 9;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** обработка, анализ и обсуждение данных спектроскопии электрохимического импеданса

9. Грушина, А.А. Электрохимические характеристики анодов ЛИА на основе монооксида кремния: влияние диспропорционирования и обработки в HF / А.А. Грушина, **Д.А. Ложкина**, А.А. Красилин, А.М. Румянцев, Е.В. Астрова // ПЖТФ. – 2023. – Т.4, №5. – С.14-17.

**Вклад Ложкиной Д.А.:** анализ и обсуждение электрохимических измерений и данных рентгеноспектрального микроанализа, подготовка публикации.

#### **Тезисы докладов**

1. Астрова, Е.В. Электрохимические характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов, полученных высокотемпературным спеканием кремниевого

нанопорошка / Е.В. Астрова, В. Б. Воронков, А.М. Румянцев, А.В. Парфеньева, **Д.А. Ложкина** // Book of abstracts of XV international conference «Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems», г. Санкт-Петербург, 17-20 сентября, 2018. – С. 131-134;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение гальваностатических и циклических вольтамперных измерений, обработка и обсуждение полученных результатов.

2. **Ложкина, Д.А.** Влияние карбонизации спеченных кремниевых анодов на их электрохимические характеристики / Д. А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, 9-13 сентября, 2019. – С.418;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение измерений импеданса, обработка, анализ и обсуждение полученных импедансных данных, подготовка тезисов доклада.

3. **Ложкина, Д.А.** Импедансная спектроскопия спеченных кремниевых и кремний-углеродных анодов для Li-ion аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // Сборник трудов Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», г. Санкт-Петербург, 18-19 ноября, 2019. – С.117-118;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение измерений импеданса, обработка, анализ и обсуждение полученных импедансных данных, подготовка тезисов доклада.

4. **Lozhkina, D.** Anodes for Li-ion batteries based on silicon monoxide carbonized with fluorocarbon / Darina Lozhkina, Ekaterina Astrova, Alexander Rumyantsev and Alesya Parfeneva // 5th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Mugla, Turkey, 14-17 September, 2021. – P.25;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка двухэлектродных ячеек, проведение гальваностатических измерений, анализ, обработка и обсуждение электрохимических и физико-химических измерений (данные рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии), подготовка тезисов доклада.

5. **Ложкина, Д.А.** Аноды литий-ионных аккумуляторов на основе монооксида кремния, карбонизированной фторуглеродом / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В.Парфеньева // XVI международная конференция Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах, г. Уфа, 20-24 сентября, 2021. – С.73;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, проведение гальваностатического циклирования и измерений импеданса, анализ, обработка и обсуждение электрохимических и физико-химических данных (данных гелиевой пикнометрии и данных адсорбции азота метод Брауэра-Эммета-Теллера), подготовка тезисов доклада.

6. **Ложкина, Д.А.** Свойства композитных SiO/C анодов для литий-ионных аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В.Парфеньева // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики,



г. Санкт-Петербург, 22-24 ноября, 2021. – С.62;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** синтез образцов, изготовление электродов, сборка двухэлектродных ячеек, проведение гальваностатических измерений, анализ, обработка и обсуждение электрохимических и физико-химических измерений (данные рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии), подготовка тезисов доклада.

7. Грушина, А.А. Электроды на основе монооксида кремния для литий-ионных аккумуляторов / Грушина, А.А. **Ложкина Д.А.** // XII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ 2022», г. Санкт-Петербург, 20-22 апреля, 2022. – С.249;

**Вклад Ложкиной Д.А.:** анализ и обсуждение электрохимических измерений и данных рентгеноспектрального микроанализа, подготовка тезисов доклада.

На заседании 21 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Ложкиной Дарине Андреевне ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении голосования диссертационного совета в количестве 19 человек из 25 членов совета, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, очно проголосовали:

За присуждение Ложкиной Дарине Андреевне ученой степени кандидата физико-математических наук подано голосов –

Против – нет

Недействительных бюллетеней – нет

Из членов совета, участвовавших дистанционно, за присуждение Ложкиной Дарине Андреевне ученой степени кандидата физико-математических наук проголосовали:

«за» –

«против» - нет

«не голосовал» – нет

Итого: из 25 членов совета участвовали в очно-заочном голосовании – 19

За: 19

Против: нет

Воздержались: нет

Не проголосовал: нет

Зам. Председателя диссертационного совета,  
академик РАН

Ивченко Еугениус Левович

Ученый секретарь диссертационного совета,  
д. ф.-м. н.

Сорокин Лев Михайлович

21 декабря 2023 г.