



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

24.11.2023 № 23/11/007
на № _____ от 14.04.2023

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по организационно-правовым
вопросам ФГАОУ ВО «СПбПУ»

. Сергеев



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» на диссертацию Ложкиной Дарины Андреевны на тему «Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов» представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11. Физика полупроводников

Актуальность работы

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – это самые распространенные вторичные химические источники тока. ЛИА обладают высокой удельной энергией, длительным сроком службы по сравнению с свинцово-кислотными или никель-кадмиевыми аккумуляторами. Данный факт обуславливает их широкое применение в различных электронных устройствах. Их востребованность и широкий спектр применения в различных сферах приводят к тому, что во всем мире активно ведутся исследования, направленные на улучшение эксплуатационных характеристик ЛИА. Одним из главных направлений исследований является разработка и использование новых анодных материалов, обладающих высоким значением емкости. Среди которых наиболее перспективными считаются кремнийсодержащие соединения: Si, SiO. Теоретическая емкость кремния составляет 3600 мА·ч/г, что на порядок больше емкости графита, используемого в коммерческих ЛИА. Кроме того, кремний является вторым по распространенности в земной коре, экологически безвредным, полупроводниковая промышленность имеет сформированную технологию для его крупномасштабного производства. Монооксид кремния также имеет высокое значение емкости ~ 2600 мА·ч/г, низкую стоимость и достаточно простой синтез. Основным препятствием для использования кремнийсодержащих соединений в качестве электродного материала является их деградация при внедрении/экстракции лития из-за возникающих в результате изменения объема механических напряжений и процессов, протекающих на межфазной границе. Несмотря на интенсивные исследования, указанные недостатки не были полностью преодолены, поэтому

исследования, направленные на решение данных проблем, остаются актуальными на сегодняшний день.

Новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Предложен способ получения пористого кремния путем спекания нанопорошка;
2. Обнаружено, что в процессе отжига смеси $\text{Si-C-Ni(NO}_3)_2$ образуются силициды никеля, которые снижают температуру образования карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ 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 его основе;

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов, полученных с помощью различных методов анализа, а также их согласованностью с литературными источниками.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана методика формирования электродного материала на основе пористого кремния, полученного с помощью спекания нанопорошка Si ;
2. Исследованы физико-химические и электрохимические процессы, лежащие в основе синтеза и функционирования SiO/C анодов. Определены оптимальные значения состава, режима формирования и модификации электродного SiO/C материала.

Рекомендации для использования результатов и выводов диссертационной работы

Полученные в работе результаты могут быть использованы в сфере литий-ионных технологий, в области физики полупроводников, а также диэлектриков. В работе рассматриваются методы получения и структурные, морфологические свойства полупроводниковых материалов: кремния, карбида кремния, монооксида кремния, а

после электрохимические характеристики электродов, изготовленных из перечисленных материалов. В связи с этим результаты диссертационной работы Ложкиной Д.А. могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций таких как Институт физики твердого тела РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Уральский федеральный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Институт проблем физической химии РАН и др.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа выполнена на актуальную на сегодняшний день тему и направлена на разработку кремниевых структур и принципов формирования кремнийсодержащих электродных материалов, которые способны повысить энергоёмкость литий-ионных аккумуляторов. В работе используется широкий спектр физико-химических и электрохимических методов исследования. Данные, полученные в результате измерений, сопоставляются, детально анализируются и объясняются. Результаты, полученные в работе, обладают новизной и имеют важное научное и практическое значение.

Замечания по диссертационной работе

Однако при прочтении работы возникли следующие замечания и рекомендации:

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/рекомендации не носят принципиального характера и не меняют общей положительной оценки диссертационной работы.

Апробация работы

Все основные результаты проведенных автором исследований, представленных в диссертационной работе, изложены в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, а также в тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание диссертационной работы и соответствует ее основным положениям.

Заключение

Диссертационная работа Ложкиной Дарины Андреевны «Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников является

законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решается обозначенная проблема по разработке принципов формирования кремнийсодержащих материалов, обладающих высокой энергоемкостью. Уровень работы соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также требованиям «Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», а соискатель, Ложкина Дарина Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников.

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертационной работы на семинаре НОЦ «Конструкционные и функциональные материалы», протокол № 8 от «24» октября 2023 года.

Директор НОЦ
«Конструкционные и
функциональные
материалы», доктор
технических наук,
профессор

Попович А.А.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Адрес: 195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29

Телефон: +7 (812) 775-05-30

E-mail:office@spbstu.ru