



**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  $\text{SiO}$ . Выявлена анизотропная деформация образующихся при этом нанокристаллитов кремния;
4. Определены энергии активации процессов нуклеации  $\text{Si}$  кристаллитов  $E_{a1} = 1.64$  эВ и их роста  $E_{a2} = 2.38$  эВ при диспропорционировании  $\text{SiO}$ ;
5. Предложено формировать композитный  $\text{SiO/C}$  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  $\text{Si}$ ;
2. Исследованы физико-химические и электрохимические процессы, лежащие в основе синтеза и функционирования  $\text{SiO/C}$  анодов. Определены оптимальные значения состава, режима формирования и модификации электродного  $\text{SiO/C}$  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