

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Куловой Татьяны Львовны
о диссертационной работе 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

Диссертационная работа Ложкиной Д.А. посвящена разработке и исследованию электродных материалов на основе Si и SiO, которые способны обратимо внедрять большое количество лития и могут быть использованы в качестве материалов для отрицательных электродов (анодов) литий-ионных аккумуляторов. Расширение областей применения литий-ионных аккумуляторов напрямую связано с повышением их удельной энергоёмкости. Тема работы является **актуальной**, поскольку повышение удельной энергоёмкости литий-ионных аккумуляторов неразрывно связано с разработкой новых электродных материалов. Исследуемые в работе материалы Si и SiO являются одними из наиболее перспективных материалов для решения данной задачи, так как теоретическая удельная ёмкость данных соединений (~ 4200 и $2600 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) на порядок больше удельной емкости графита ($372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), используемого в настоящее время в коммерческих ЛИА. В результате замена графита электродами на основе Si и SiO приведет к возрастанию удельной энергоёмкости литий-ионного аккумулятора приблизительно ~ 1.5 раза. Основным препятствием для использования электродов на основе Si и SiO 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 изучение новых подходов, направленных на повышение стабильности кремнийсодержащих анодов литий-ионных аккумуляторов, остаётся актуальным на сегодняшний день.

Новизна диссертационной работы Ложкиной Д.А. заключается в способе получения пористого кремния, установлении механизма образования силицидов никеля, исследовании температурной зависимости количества кремния, выделяющегося в процессе диспропорционирования SiO, определении энергии активации процессов нуклеации кремниевых кристаллитов при диспропорционировании SiO, формировании композитного материала на основе SiO/C путем взаимодействия монооксида кремния со фторуглеродом,

также исследовании электрохимических характеристик анодов на основе синтезированных кремнийсодержащих материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлены исследованиями физико-химических и электрохимических процессов, лежащих в основе синтеза и функционирования SiO/C анодов, а также разработкой способа получения электродного пористого материала с помощью спекания нанопорошка Si.

Диссертационная работа Ложкиной Д.А. выполнялась в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, что является гарантией высокого экспериментального уровня, **достоверности и надежности** полученных результатов. Экспериментальные результаты получены диссертантом с использованием разнообразных современных методов электрохимического и физико-химического исследования (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса), что также обеспечивает высокую **надежность** полученных экспериментальных результатов. Согласие полученных результатов с сопоставимыми литературными данными подтверждает **достоверность** полученных результатов.

Текст диссертации последовательно изложен на 132 стр., содержит 87 рисунков, 21 таблицу и 139 наименований литературных источников. Диссертация включает введение, шесть глав, заключение и список литературы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы и определены цель и основные задачи исследования.

Глава 1 посвящена литературному обзору по теме диссертационной работы, в котором рассматриваются причины деградации кремнийсодержащих электродов при циклировании, а также причины ограничения электрохимической емкости кремния при обратимом внедрении лития. Рассмотрены подходы, направленные на решение данных проблем.

В главе 2 перечислены используемые в работе физико-химические и электрохимические методы исследования.

Глава 3 посвящена исследованию анодов на основе макропористого Si, полученных с помощью спекания. В первой части данной главы представлены результаты исследования процесса спекания порошка кремния, во второй – результаты электрохимических измерений.

В главе 4 рассматриваются вопросы карбонизации Si. Основное внимание уделяется карбонизации кремния с помощью фторуглерода в присутствии Ni катализатора.

В главе 5 представлены результаты исследования формирования кремниевых кристаллитов в монооксиде кремния, который подвергся отжигу (диспропорционированию) в диапазоне температур от 800 до 1200 °С.

В главе 6 представлены результаты исследования процесса карбонизации SiO с помощью фторуглерода при различных температурах в диапазоне 800 – 1250 °С, и процесса диспропорционирования SiO, а также влияния размера Si кристаллитов, весового содержания фазы Si и содержания кислорода в оксидной матрице на процессы внедрения/извлечения лития.

В заключении сформулированы основные выводы по работе. Можно выделить следующие важные научные результаты:

1. Предложен способ получения пористого кремния путем спекания нанопорошка;
2. Обнаружено, что в процессе отжига смеси Si-C-Ni(NO₃)₂ образуются силициды никеля, которые снижают температуру образования карбида кремния β-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.

Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы. Полученные результаты опубликованы в 9 статьях, а также в тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях.

Представленные к защите положения и выводы диссертации обоснованы, их **достоверность** подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, согласованностью результатов, полученных с помощью различных методов анализа, а также их согласованностью с литературными источниками.

По тексту работы можно сделать следующие замечания и пожелания:

1. В работе использовался электролит достаточно сложного состава (1M LiPF₆ 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).

Указанные замечания носят частный характер и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационная работа написана логично, грамотно, адекватно иллюстрирована. Работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное актуальной на сегодняшний день проблеме в области кремниевых электродов (анодов) для литий-ионных аккумуляторов.

Результаты диссертационной работы Ложкиной Д.А. могут представить интерес как для научных организаций, так и для практического использования, в том числе, для сотрудников Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургского технологического института (ТУ), Российского университета дружбы народов, ОАО «Сатурн», ОАО «НИИЭИ», ООО «РЭНЕРА» и других организаций.

Диссертационная работа Ложкиной Дарины Андреевны «Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический

институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор, Ложкина Д.А., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности

02.00.05 – Электрохимия заведующая

лабораторией процессов в химических

источниках тока Федерального

государственного бюджетного учреждения

науки Института физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской

академии наук (ИФХЭ РАН)

« 04 » декабря 2023 года

Кулова Татьяна Львовна

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

Тел.: 8(910)444-92-87

E-mail: tkulova@mail.ru

Подпись д.х.н. Куловой Татьяны Львовны заверяю:

Секретарь Ученого Совета ИФХЭ РАН к.х.н.

■Варшавская И.Г.