

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации ЛОЖКИНОЙ Дарины Андреевны
«Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов», представленной на
соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.11 – физика полупроводников

На основании изучения диссертации Ложкиной Д.А., автореферата диссертации, а также научных работ, опубликованных соискателем по теме диссертации, считаю необходимым отметить следующее:

Актуальность темы диссертации.

Задача накопления (аккумулирования) электрической энергии в последнее время находится в фокусе значительного числа работ, выполняемых как в исследовательских лабораториях, так и в промышленности. Это связано, с одной стороны, с запросом на увеличение функциональных возможностей автономных устройств бытовой и специальной электроники. Однако в последнее время проблема совершенствования аккумуляторных технологий стала особенно актуальной вследствие бурного роста интереса к развитию электротранспорта. В области электротранспорта требования, предъявляемые к аккумуляторам в части энергоемкости, срока службы, безопасности и стоимости оказываются столь серьезными, что для решения соответствующих задач потребовались новые решения и подходы, как в выборе электрохимических систем, так и в плане создания новых более эффективных электродных материалов.

Для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые занимают лидирующее положение в области накопителей энергии благодаря своей высокой энергоемкости и мощности, одна из ключевых проблем состоит в совершенствовании анодного материала, свойства которого в значительной мере определяют энергоемкость и срок службы аккумулятора. В качестве наиболее перспективного анодного материала для ЛИА чаще всего рассматривается кремний – материал, обладающий обратимой емкостью по литию примерно в 10 раз большей по сравнению с емкостью традиционного анодного материала – графита. Однако формирование анода ЛИА на основе чистого кремния вряд ли возможно, что связано, в первую очередь, с сильным изменением объема кремния при литировании и делиитировании, что приводит к быстрой деградации аккумулятора.

Известно большое число работ, в которых предпринимались попытки решить проблемы анода ЛИА путем использования кремнийсодержащих материалов, с том числе наноструктурированных и композитных, чаще всего композитов кремний-углерод. Однако потенциал таких материалов в полной мере еще не раскрыт. С учетом вышесказанного, тема настоящей диссертационной работы, посвященной разработке и исследованию свойств новых кремниевых нано- и композитных материалов для анодов ЛИА, безусловно является актуальной.

Достоверность и новизна. Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается тщательной и всесторонней проработкой технологии получения различных кремнийсодержащих материалов с применением процессов отжига и восстановления основных компонентов с использованием различных восстановителей. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений также в силу тщательной проработки используемых автором методов исследования структуры и свойств изготовленных материалов. Структурные свойства материалов исследовались с использованием комплекса современных

методов, включая рентгенофазовый анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, энергодисперсионную рентгенофлуоресцентную спектроскопию и др. Для исследования электрохимических характеристик применялись методы гальваностатического заряда-разряда, циклической вольтамперометрии, спектроскопии импеданса. Именно комплексный подход позволил получить наиболее полную и достоверную информацию о структуре и свойствах материалов. Используемые методы характеристики свойств полученных материалов основаны на многолетнем опыте применения этих методик в лаборатории, где выполнялась диссертационная работа. В пользу достоверности полученных результатов свидетельствует также то, что результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и многократно докладывались на Российских и международных конференциях.

Необходимо отметить несколько новых и наиболее важных, с нашей точки зрения, результатов данной работы. Так, в главе 3 приведены результаты (рис. 3.11), показывающие, что в образцах анодов, полученных спеканием кремниевого порошка, аморфизация материала происходит уже на втором цикле интеркаляции-экстракции лития. Далее, на зависимостях емкости спеченных анодов от температуры отжига (рис. 3.13) обнаружено наличие очень узкого по температуре ($\pm 25^\circ\text{C}$!) оптимума, что является удивительным фактом, который в работе получил достаточно разумное объяснение. В этой же части работы из анализа данных спектроскопии импеданса спеченных кремниевых образцов обнаружено возрастание коэффициента диффузии атомов лития на 2 порядка после первого цикла заряд-разряд (таблица 3.3), что также является интересным и новым результатом, важным для физики полупроводников.

В главе 4 для улучшения свойств анодов рассматриваются различные методы карбонизации нано-порошка кремния: 1) с помощью пропитка раствором сахарозы и последующего отжига, 2) путем добавки фторуглерода с последующим восстановлением при отжиге, 3) дополнительно путем добавки к карбонизированному кремнию Ni-содержащих компонентов. Выполнен достаточно сложный анализ состава и свойств полученных композитов Si/C и Si/C/Ni, при этом установлено, в частности, что наличие Ni в композите приводит при отжиге к более интенсивной графитизации углерода и увеличению проводимости, однако и к более интенсивному образованию SiC, что негативно влияет на электрохимические характеристики материала. Эти результаты также представляют значительный интерес для физики полупроводников.

Глава 5 посвящена изучению процесса отжига (диспропорционирования) оксида SiO_x, который рассматривается в качестве перспективного анодного материала. Анализ структуры отожженных образцов SiO_x позволил установить температурные диапазоны процессов образования и роста зародышей кремниевой фазы (рис. 5.8). При этом получен новый и интересный результат – обнаружен эффект анизотропной деформации кристаллитов Si, образующихся в матрице SiO_x и получена зависимость степени анизотропии от температуры отжига. Из анализа механизма роста преципитатов Si дано убедительное объяснение причин возникновения анизотропии.

В главе 6 изучены процессы карбонизации SiO. Установлено, что снижение емкости образцов при высокотемпературной карбонизации SiO в диапазоне температур $T \geq 1100^\circ\text{C}$ обусловлено образованием в процессе отжига SiO₂, а не карбида кремния, что также является новым и интересным результатом

Не вызывает сомнения, что результаты работы имеют важное значение как для физики полупроводников, так и для дальнейшей оптимизации структур и улучшения характеристик кремниевых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Научные положения, выводы и рекомендации, представленные в диссертационной работе хорошо обоснованы. Сформулированные научные положения непосредственно отражают наиболее важные и новые результаты, полученные в работе, в то время как сами результаты получены с использованием современных методов исследования в данной области. Выводы и рекомендации, содержащиеся в диссертации, логически вытекают из совокупности полученных результатов.

Ценность для науки и практики. Научная ценность диссертационной работы состоит в том, что в ней впервые проведены систематические исследования, раскрывающие связь между способами получения различных кремнийсодержащих материалов, их структурой и электрохимическими свойствами. Показано, что полученные материалы обладают высокой емкостью по внедрению лития и достаточно высокой стабильностью и тем самым являются перспективными для использования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов. Полученные результаты, несомненно, имеют большое практическое значение.

В диссертационной работе все методические подходы и результаты изложены достаточно полно и четко. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научной печати. Содержание автореферата полностью соответствует положениям диссертации.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

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_x делается в предположении, что при температуре более 1000 °C среднее расстояние между кристаллитами L пропорционально диффузионной длине L_d. Само по себе данное предположение спорное и возможно оно требует дополнительного обоснования.

Отмеченные недостатки не меняют общей положительной оценки работы.

По нашему мнению, диссертация представляет собой самостоятельное, логически завершенную научно-квалификационную работу, в которой

содержится решение актуальной научной задачи в области разработки высокоэффективных кремниевых материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Диссертационная работа Ложкиной Дарины Андреевны на тему «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 ученой степени кандидата физико-математических наук.

Гуревич Сергей Александрович
д.ф.-м.н. (специальность 01.04.10 –
физика полупроводников)

« 08 » декабря 2023 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
зав. лабораторией
Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Телефон: (812) 297-22-45
e-mail: post@mail.ioffe.ru

Подпись Гуревича С.А. удостоверяю
зав. отделом кадров ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Сергеев