

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор ФГБУН Института химии

твердого тела УрО РАН

доктор химических наук

/Кузнецов М.В.

«5» ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Цыдыпылова Дмитрия Зоригтоевича
«Синтез, структура и электрохимические свойства ниобийсодержащих
анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.15. Химия твердого тела.

Переход от ископаемых источников энергии к возобновляемым источникам энергии является актуальной задачей в области мировой энергетики. Возобновляемые источники энергии непостоянны во времени, поэтому широко проводятся разработки технологий накопления и хранения электроэнергии, в частности аккумуляторных технологий. В рамках этого направления **актуальной** задачей является разработка новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Диссертационная работа Д.З. Цыдыпылова посвящена синтезу и исследованию ниобийсодержащих сложных оксидов. В качестве объектов исследования выбраны TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, как перспективные анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.

Сформулированная автором **цель диссертационной работы** заключается в разработке механически стимулированного твердофазного синтеза ниобийсодержащих анодных материалов, комплексное физико-

химическое исследование их структурно-морфологических и электрохимических свойств и поиск путей их модифицирования для улучшения электрохимических характеристик. Для достижения цели диссертационной работы автором были сформулированы следующие **задачи**: 1) разработка методики механически стимулированного твердофазного синтеза TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$; 2) исследование кристаллической структуры и морфологии полученных продуктов; 3) исследование электрохимических свойств TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ при циклировании в литиевых полужелатках; 4) изучение поверхностного модифицирования TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ углеродом с целью повышения мощностных характеристик и стабильности циклирования; 5) исследование влияния природы катионной подрешетки TiNb_2O_7 для допирования атомами V^{5+} на электрохимические свойства; 6) исследование электрохимических свойств ряда составов $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ в зависимости от содержания железа.

Научная новизна охарактеризована следующими положениями. Разработан метод механически стимулированного твердофазного синтеза анодных материалов TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, который отличается от традиционного твердофазного метода уменьшенной длительностью (4 часа вместо 12–24 часов). Предложен метод получения композиционных материалов $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}/\text{C}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{C}$ путем диспергирования чистого продукта с углеродной сажей в планетарной шаровой мельнице. Впервые проведено сравнительное исследование влияния природы двух подрешеток TiNb_2O_7 для допирования атомами V^{5+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$) на электрохимические свойства в литиевых полужелатках. Показано, что улучшение электрохимических свойств достигается для образцов состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, в то время как в случае $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ допирование не оказывает существенного влияния на электрохимические свойства. Исследована зависимость электрохимических свойств ряда составов $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ от содержания железа. Показано, что

промежуточные составы демонстрируют лучшие мощностные характеристики, по сравнению с $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в возможности применения исследованных соединений TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ в качестве активной составляющей анодов для литий-ионных аккумуляторов. Разработанный в работе метод синтеза может быть применим при изучении других ниобийсодержащих анодных материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается, главным образом, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных комплексом физико-химических методов исследования, а также согласием с экспериментальными результатами других авторов.

Оценка содержания диссертации, её завершенности:

Диссертация Цыдыпылова Д.З. изложена на 154 страницах, содержит 7 таблиц и 95 рисунков и включает введение, три главы, заключение, список сокращений и условных обозначений, и список литературы, содержащий 351 наименование.

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, степень ее разработанности, цель и задачи, отражает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, описывает методологию и методы исследования, приводит положения, выносимые на защиту; степень достоверности результатов и апробацию результатов.

Первая глава является литературным обзором, который состоит из шести разделов. Первый раздел описывает принцип работы литий-ионного аккумулятора (ЛИА) и приводит определения терминов (характеристик), используемых для описания свойств ЛИА. Во втором разделе приведена классификация известных в литературе анодных материалов для ЛИА с указанием преимуществ и недостатков для каждой группы анодов. Затем раздел сосредотачивает внимание на интеркаляционные аноды, выбор которых ограничен углеродными материалами и оксидами Ti, V и Nb. В

третьем разделе подробно описаны свойства анодных материалов на основе оксидов Ti и Nb. В четвертом разделе рассмотрены методы синтеза электродных материалов. В пятом разделе перечислены способы улучшения электрохимических свойств ниобийсодержащих соединений. В шестом разделе на основании анализа литературы выбраны наиболее перспективные анодные материалы состава TiNb_2O_7 и $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Обоснован выбор катионов для допирования этих соединений.

Вторая глава содержит описание экспериментальной части работы. В ней описаны методики синтеза и модифицирования исследуемых анодных материалов, перечислены применяемые в работе физико-химические методы анализа с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента. Приведено описание используемых расчетных методов.

Третья глава содержит результаты исследования и состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен исследованию условий механически стимулированного твердофазного синтеза и электрохимических свойств TiNb_2O_7 . Отмечено, что предварительная механическая обработка позволяет снизить время стадии отжига до 4 ч против 12–36 ч в традиционном твердофазном методе, известном в литературе. Оптимальные условия синтеза впоследствии были применены для синтеза остальных исследуемых соединений. Автором был предложен метод получения композиционного материала $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ путем диспергирования готового TiNb_2O_7 с углеродом в планетарной шаровой мельнице. Во втором разделе представлены результаты исследования электрохимических свойств TiNb_2O_7 , допированного катионами V^{5+} . Исследовано влияние выбора катионной подрешетки для допирования TiNb_2O_7 (TNO) катионами V^{5+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$) на электрохимические свойства в литиевых полужайках. Показано, что улучшение электрохимических свойств достигается только для образцов состава $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$. В третьем разделе представлены результаты исследования серии составов $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$. Показано, что

промежуточный состав $\text{Fe}_{0,5}\text{TiNb}_{10,5}\text{O}_{29}$ демонстрирует улучшенные мощностные характеристики, по сравнению с $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$.

Заключение содержит основные результаты, выводы и перспективы дальнейшей разработки темы.

Таким образом, диссертация Цыдыпылова Дмитрия Зоригтоевича «Синтез, структура и электрохимические свойства ниобийсодержащих анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов» является оригинальным и завершенным научным исследованием.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы достаточно широко освещены в печати и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Основное содержание работы представлено в 10 публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 5 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций, и 1 патенте.

Вопросы и замечания по работе:

1. Несколько неудачной фразой является предложение на стр. 88 «Полученные образцы являются однофазными, на дифрактограммах отсутствовали рефлексы примесных фаз» по отношению к композиту с углеродом TNO/C.
2. Можно ли на основе дифференциальных кривых циклирования оценить пределы интеркаляции/деинтеркаляции лития в образцы TNO, TNO-BM и TNO/C (Рисунок 3.8, стр. 92)?
3. Чем можно объяснить наличие парамагнитных центров в $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$ ($x=0,01$) при гомовалентном замещении Nb^{5+} ионами V^{5+} ?
4. Понижение поляризации при циклировании образцов TNO-V1T и TNO-V1N объясняется увеличением объема элементарной ячейки при небольшой концентрации ванадия (стр. 106). Можно ли наряду с этим фактором объяснить уменьшение поляризации наличием парамагнитных центров, и, как следствие, увеличением электронной проводимости этих образцов?

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной на высоком научном уровне.

Диссертационная работа Цыдыпылова Д.З. «Синтез, структура и электрохимические свойства ниобийсодержащих анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов» соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела по направлениям исследований «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов» (п. 1 паспорта специальности), «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов» (п. 5 паспорта специальности), «Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах» (п. 6 паспорта специальности), «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов» (п. 7 паспорта специальности), «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» (п. 8 паспорта специальности), «Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций» (п. 11 паспорта специальности),

Диссертация Цыдыпылова Д.З. отвечает требованиям п. 9–10, 13–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства Российской Федерации от 20 марта 2021 г. № 426), как научно-квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований в области химии твердого тела решена актуальная задача, имеющая значение для развития научных и прикладных аспектов получения анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, а ее автор, Цыдыпылов Дмитрий Зоригтоевич, заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Отзыв о диссертации Цыдыпылова Д.З. составлен кандидатом химических наук, заместителем директора по научной работе Леонидовым И.А. Работа обсуждена, а отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре лаборатории ионики твердого тела ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук 29 октября 2025 г., протокол № 08/25.

Заместитель директора по научной работе,

кандидат химических наук

Леонидов Илья Аркадьевич

Подпись Леонидова Ильи Аркадьевича удостоверяю

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

Кандидат химических наук



Липина Ольга Андреевна

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Почтовый адрес: 620077, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.

Телефон: +7 (343) 374-52-19.

Адрес электронной почты: secretary@ihim.uran.ru