

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Актуальность темы диссертационной работы

В связи с распространением различных видов портативной электроники и появлением электроавтомобилей, разработка электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов является **актуальной** задачей. Поскольку используемые в большинстве коммерческих литий-ионных аккумуляторов аноды на основе графита не способны работать при высоких скоростях заряда/разряда, их применение в электроавтомобилях ограничено. Для электроавтомобилей вместо графита применяется титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), однако такие аноды обладают низкой удельной емкостью.

Диссертационная работа Цыдыпылова Д.З. посвящена синтезу и исследованию ниобийсодержащих анодных материалов, как потенциальных кандидатов на замену титаната лития. Автором был проведен обширный анализ литературы, на основании которого им были отмечены неисследованные вопросы, в частности, влияние выбора катионной подрешетки для допирования TiNb_2O_7 катионами V^{5+} на электрохимические свойства и зависимость электрохимических свойств $\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-2x}\text{Nb}_{10+x}\text{O}_{29}$ от содержания железа, чем обосновывается выбор исследуемых допантов.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертация изложена на 154 страницах, включая 7 таблиц и 95 рисунков, и состоит из введения, трех глав, заключения, списка используемых сокращений и обозначений и списка литературы, содержащего 351 источник.

Введение включает 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.

В первой главе приведен подробный литературный обзор, который состоит из шести разделов. В первом разделе описан принцип работы литий-ионного аккумулятора (ЛИА) и приведены 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. Автор переходит от общего к частному и сосредотачивает внимание на интеркаляционных анодах на основе соединений Ti, V и Nb. В третьем разделе приведено описание свойств оксидных анодных материалов на основе Ti и Nb. Сначала описываются $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и TiO_2 , затем соединения ниобия. В четвертом разделе рассмотрены методы синтеза электродных материалов. В пятом разделе перечислены способы улучшения электрохимических свойств ниобийсодержащих соединений. Шестой раздел подводит итоги литературного обзора.

Во второй главе описаны методики синтеза и модифицирования исследуемых в работе анодных материалов, перечислены применяемые в работе физико-химические методы анализа с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента. Приведено описание используемых расчетных методов.

В третьей главе представлены полученные в работе результаты. Глава разделена на три раздела. 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 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 $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$.

После каждого раздела в третьей главе делается заключение, что облегчает восприятие материала.

В Заключение сформулированы основные результаты, выводы и перспективы дальнейшей разработки темы.

Текст диссертации отличается последовательностью, литературный обзор написан от общего к частному, от простого к сложному, результаты работы приведены по градации.

Автореферат в достаточной мере 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 1 патенте, 4 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и 5 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Научная новизна исследования

Автором впервые 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+} ($\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{TiNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_7$) на электрохимические свойства в литиевых полужелатинах. 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 улучшенные 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 диссертационной работы

Теоретическая значимость заключается в установлении фундаментальных закономерностей влияния состава допирующих катионов на кристаллическую и электронную структуру соединений $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Fe}_y\text{Ti}_{2-2y}\text{Nb}_{10+y}\text{O}_{29}$. 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.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений

Обоснованность и достоверность выносимых на защиту положений, результатов и выводов диссертационной работы обеспечивается, главным образом, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных независимыми физико-

химическими методами исследования, а также согласием с экспериментальными результатами других авторов.

Замечания по диссертационной работе

1. Выбранные теоретические подходы к анализу данных метода гальваностатического прерывистого титрования представляются не вполне корректными. Для этих целей используется распространенная в литературе формула, а для определения коэффициентов $(dE/d\delta)$ и $(dE/d\sqrt{t})$ используются перепады потенциала и временные интервалы. Такой подход выбран в связи с его малой трудоемкостью. Однако, его использование должно быть соответствующим образом обосновано, поскольку он априори предполагает линейность зависимости $E(\sqrt{t})$, что может наблюдаться в заранее неизвестном диапазоне времен. В случае зависимости $E(\delta)$ требуется ее дифференцирование, для качественного выполнения которого необходимо сначала достаточно прецизионно построить экспериментальную зависимость по точкам, после чего либо аппроксимировать ее теоретической зависимостью (наилучшим образом для этого подходит изотерма интеркаляции Фрумкина), либо выполнить серию аппроксимаций подходящими функциями на ограниченных фрагментах (выполняется в специализированных математических программах). Далее результат аппроксимации следует дифференцировать для нахождения коэффициентов $(dE/d\delta)$ в каждой точке зависимости $E(\delta)$.
2. На с. 92-93 диссертации представлены данные гальваностатического циклирования для нескольких начальных циклов всех рассматриваемых электродов. Следует отметить, что выбор режимов циклирования при этом неудачен: применяются различные токи заряда-разряда для каждого цикла. Следовало бы провести отдельно измерения заряда-разряда при одном значении тока для нескольких

циклов с целью оценки обратимости циклирования, а также измерения при различных значениях тока на отдельных «свежих» электродах для оценки «скоростного» поведения. Кроме того, истинную обратимость следует оценивать в полных ячейках с реальным интеркаляционным противоэлектродом с ограниченным запасом лития, находящимся в балансе по емкости, а не металлическим литиевым противоэлектродом с большим избытком лития. Аналогичным образом следует проводить измерения и «скоростного» поведения.

3. Еще одно замечание касается терминологии. Термины «заряд» и «разряд» для анодных и катодных материалов имеют взаимно противоположный смысл, поскольку они относятся к аккумулятору целиком, а не к отдельному электроду. Таким образом, при заряде литий извлекается из катода и внедряется в анод, потенциал анода при этом понижается, а катода повышается, общее напряжение аккумулятора растет; при разряде, наоборот, литий извлекается из анода и внедряется в катод, потенциал анода повышается, а катода снижается, т.е. их потенциалы сближаются, что приводит к снижению общего напряжения аккумулятора. Из текста диссертации на с. 92 «На первом цикле разрядные емкости составляют 310, 322 и 309 мАч г⁻¹, зарядные (обратимые) емкости – 276, 267 и 270 мАч г⁻¹, для TNO, TNO-BM и TNO/C соответственно.» можно понять, что используется терминология «заряда» и «разряда», эквивалентная катоду, а не противоположная катоду, какую следует использовать для анода.
4. В качестве небольших непринципиальных замечаний можно упомянуть некоторые не вполне удачные выражения, наподобие «более лучшие мощностные характеристики».

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Заключение

В целом, диссертационная работа Цыдыпылова Д.З. выполнена на высоком уровне. Защищаемые результаты являются новыми, обоснованными и имеющими весомое научное и практическое значение. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами. Работа соответствует пунктам 1, 5, 6, 7, 8 и 11 паспорта специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Работа отвечает требованиям пунктов 9-11, 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), а ее автор, Цыдыпылов Дмитрий Зоригтоевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Главный научный сотрудник Управления прикладных исследований и разработок Общества с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА», доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия)



Иванищев Александр Викторович

Почтовый адрес: Волгоградский пр-кт, д. 42, г. Москва, 109316

Тел. +7 (917) 987-55-77

E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Подпись главного научного сотрудника, д.х.н. Иванищева А.В. удостоверяю:
Директор направления химических источников тока Общества с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА», д.т.н.

Чудинов Е.А.

