

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Козловой Анны Владимировны «Синтез и исследование бинарных систем  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ –  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – $\text{TiO}_2$ », представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертационная работа А.В. Козловой посвящена синтезу и исследованию систем на основе титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , которые являются перспективными анодными материалами. Интерес к бинарным системам  $\text{LTO}$ – $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{LTO}$ – $\text{TiO}_2$  вызван появлением работ, в которых указывается, что наноструктурированные материалы на основе  $\text{LTO}$  с добавками  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  характеризуются повышенными значениями удельной ёмкости, хотя обе допирующие добавки, как  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , так и  $\text{TiO}_2$ , являются электрохимически инертными фазами. Следовательно, увеличение удельной ёмкости  $\text{LTO}$  в таких бинарных системах, может быть обусловлено межфазными эффектами, однако до сих пор в литературе данный эффект детально не анализировался. Систематические исследования влияния концентрации добавок  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  на электрохимические и электрофизические характеристики  $\text{LTO}$  и полученных бинарных систем, а также анализ взаимосвязи между морфологией, транспортными и электрохимическими свойствами **являются актуальными**, так как полученная информация позволяет объяснить причины изменения транспортных и электрохимических свойств материалов в бинарных системах на основе  $\text{LTO}$ .

В диссертационной работе подробно исследованы стадии фазообразования при синтезе  $\text{LTO}$  и бинарных систем  $\text{LTO}$ – $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{LTO}$ – $\text{TiO}_2$  твердофазным и гидротермальным методами, определены промежуточные и конечные фазы бинарных систем, их содержание в зависимости от соотношения  $\text{Li}:\text{Ti}$ . Было изучено влияние состава на электрофизические и электрохимические свойства полученных электродных материалов. Исследования проведены с применением методов рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, импедансной спектроскопии и электрохимических измерений. Украшением работы являются результаты, полученные с помощью метода динамической дифрактометрии в пучке синхротронного излучения (СИ), который является эффективным современным методом исследования, позволяющим получать информацию о динамике фазообразования в исследуемом образце непосредственно в процессе синтеза. Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии в сопоставлении с электрофизическими и электрохимическими характеристиками позволил автору предложить интерпретацию эффекта пониженного сопротивления межфазных границ за счет образования проводящих областей вблизи границы раздела фаз, а также повышения удельной ёмкости двухкомпонентного анодного материала  $\text{LTO}$ – $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Замечания по работе:

1. Используемый (стр. 3) термин «недеформируемые электродные материалы» является сленгом. Электроактивные материалы химических источников тока, в отличие от материалов топливных элементов, по определению изменяют свои размеры в ходе циклов заряда-разряда. Исследуемый материал имеет рекордно малые изменения, но они существуют.

2. На рис. 13 (стр. 16) представлены кривые в зависимости от удельной емкости, приведенной на грамм электроактивного вещества. В случае для неоднородных образцов нужно обсуждение.
3. Для описания спектров импеданса вами была использована модель, приведенная на рис. 10 (стр. 13), которая в нотации Бернарда Бокампа может быть записана как

$$(R_b \text{ CPE}_b) (R_{gb} \text{ CPE}_{gb}) \text{ CPE}_\eta$$

Из общих представлений должна бы быть использована модель типа

$$(Z_{gb\parallel} (R_b \text{ CPE}_b) (R_{gb\perp} \text{ CPE}_{gb}) ) \text{ CPE}_\eta$$

учитывающая ионную проводимость вдоль границ зерен ( $Z_{gb\parallel}$ ), если вы имеете основания пренебрегать электронным вкладом ( $Z_{e\parallel}$ ) в проводимость материала, или

$$(Z_{e\parallel} (Z_{gb\parallel} (R_b \text{ CPE}_b) (R_{gb\perp} \text{ CPE}_{gb}) ) \text{ CPE}_\eta)$$

в противном случае. В автореферате не обосновано, почему вы исключили из рассмотрения шунтирующую проводимость вдоль границ зерен ( $Z_{gb\parallel}$ ), тем более в условиях, когда частицы шпинели у вас субмикронного размера, доля границ растет (рис. 12), а продукт взаимодействия шпинели и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  оказывается высокопроводящим.

4. Исходя из рис. 10 вы рассматриваете серебряный электрод в контакте с данным материалом как идеально поляризуемый. Имеется ли возможность интеркалирования серебра в исследуемый материал?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Козловой А.В. По актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения и научной значимости диссертация Козловой А.В. соответствует всем требованиям ВАК, а ее автор – Козлова Анна Владимировна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Шкерин Сергей Николаевич

Доктор химических наук, 02.00.05 электрохимия

Главный научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

e-mail: shkerin@mail.ru

тел.: +7 (343) 3623168

Почтовый адрес: 620090, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Подпись Шкерина С.Н. заверяю:

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН

к.х.н. Козинцева А.О.

12.12.2022 г.

