

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Анны Владимировны Козловой посвящена **актуальной проблеме** создания высокоэффективных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), способных работать в широком диапазоне токовых нагрузок и температур. Объектом исследования послужил используемый в массовом производстве силовых ЛИА титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), для улучшения транспортных и электроактивных свойств которого в диссертационной работе было использовано гетерогенное допирование химически родственными фазами Li_2TiO_3 и TiO_2 . В ходе выполнения диссертационной работы автором были синтезированы и аттестованы материалы двух исследуемых систем ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{TiO}_2$), установлена последовательность фазовых превращений в ходе твердофазного и гидротермального синтеза образцов, методом электрохимического импеданса изучены электротранспортные характеристики LTO и композитов двух указанных систем, предложена интерпретация эффекта пониженного сопротивления межфазных границ в системе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{TiO}_3$, изготовлены электроды на основе исследуемых материалов, собраны тестовые электрохимические ячейки и выполнены исследования электрохимического поведения LTO и композитов методом гальваностатического циклирования. В результате выполненных исследований автором дано объяснение эффекта повышения удельной ёмкости LTO при его гетерогенном допировании фазой Li_2TiO_3 и отсутствия такого эффекта для TiO_2 . Установленные автором закономерности формирования композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{TiO}_2$ в ходе их синтеза и выяснение природы повышения проводимости и увеличения удельной ёмкости LTO при его гетерогенном допировании фазой Li_2TiO_3 составило **научную новизну** работы. Её **практическая значимость** заключается в том, что изученные материалы с улучшенными характеристиками могут быть легко синтезированы и использованы в литий-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования состава, структуры, морфологии и электрохимического поведения материалов в сочетании с теоретическими подходами к описанию транспортных характеристик гетерогенных систем. Результаты работы опубликованы в рекомендованных ВАК российских и международных журналах, неоднократно докладывались на профильных научных конференциях.

Вместе с тем, при чтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Почему автор называет фазы-допанты TiO_2 и Li_2TiO_3 электрохимически инертными (стр. 3, первый абзац), если хорошо известно, что оба эти соединения способны обратимо интеркалировать литий, а TiO_2 даже рассматривается как альтернативный материал отрицательного электрода ЛИА, особенно в составе композитов? Эти литературные сведения приведены самим автором в полном тексте диссертации в главе 1. Нет ли здесь логического противоречия?
2. В тексте автореферата не указано, каким образом изготавливались электроды на основе LTO и композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{TiO}_2$, не детализирован состав и загрузка (или толщина) электродной массы, не упомянут диапазон циклирования, нет сведений о составе используемого электролитного раствора. Всё это можно было бы привести в тексте или в подписях к соответствующим рисункам, это важные сведения.
3. На рис. 7 и 8, где приведены карты распределения химических элементов, абсолютно не читаются подписи на микрофотографиях, поэтому невозможно понять, где Ti, а где O.

4. Из текста неясно, как рассчитывали удельную ёмкость исследуемых материалов – по отношению к общей массе композита или только к массе LTO.
5. В тексте автореферата встречаются неудачные выражения. Например, на стр. 1 использован термин «растворитель-электролит», тогда как речь идёт, по-видимому, о дипольных апротонных растворителях, используемых в неводных электролитных растворах для литиевых электрохимических систем. Правильнее было сказать «растворителей, входящих в состав электролитов». Ещё один пример – выражение «на дифрактограммах двухфазных систем» (стр. 8, последний абзац). Дифрактограммы всё-таки получают для образцов. На стр. 17 (второй абзац) говорится о «межфазном взаимодействии между фазами».

Высказанные замечания не влияют на высокую итоговую оценку работы А.В. Козловой, которая представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную тему. Все поставленные автором задачи успешно решены, выводы научно обоснованы и соответствуют современным представлениям химии твёрдого тела и электрохимии.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа на тему «Синтез и исследование бинарных систем $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - \text{TiO}_2$ » по научному уровню, актуальности, научной и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, установленным в отношении кандидатских диссертаций в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 21.04.2016) с учетом изменений, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 426 от 20.03.2021, а ее автор, Козлова Анна Владимировна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твёрдого тела.

Доктор химических наук
(1.4.4 – Физическая химия),
зав. лабораторией перспективных
функциональных материалов для
химических источников тока
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт химии твёрдого тела
УрО РАН (ИХТТ УрО РАН)

Бушкова Ольга Викторовна

<http://www.ihim.uran.ru>

620990, г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91
ovbushkova@rambler.ru;
bushkova@ihim.uran.ru
тел. 8(343)362-30-36

Подпись О.В. Бушковой заверяю

Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,
кандидат химических наук



Богданова Е.А.

07.12.2022