

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, д.х.н.

 / М.В. Кузнецов

“29” ноября 2022 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу 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 твердого тела.

Диссертационная работа А.В. Козловой посвящена исследованию процессов, протекающих при синтезе бинарных систем на основе титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), а также установлению взаимосвязи между составом, природой и концентрацией гетерогенных добавок и электрофизическими и электрохимическими свойствами LTO как перспективного анодного материала. Интерес к бинарным системам LTO– $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и LTO– $\text{TiO}_2$  вызван тем, что наноструктурированные материалы на основе LTO с добавками  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  характеризуются повышенными значениями удельной ёмкости, хотя обе добавки как  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , так и  $\text{TiO}_2$  являются электрохимически инертными фазами. Следовательно, увеличение удельной ёмкости LTO в таких бинарных системах, может быть обусловлено межфазными эффектами. Систематические исследования влияния концентрации добавок  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  на электрохимические и электрофизические характеристики 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 LTO.

Целью работы являлись исследование этапов получения LTO и бинарных систем LTO– $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и LTO– $\text{TiO}_2$  твердофазным и гидротермальным методами синтеза, изучение стадийности фазообразования, выявление промежуточных и основных фаз в бинарных системах, их содержание в зависимости от соотношения Li:Ti, а также установление влияния состава на электрофизические и электрохимические свойства анодного

материала. Исследования проведены с применением методов рентгенофазового анализа, в том числе с использованием методики исследования *in situ* с помощью синхротронного излучения (СИ), просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, импедансной спектроскопии и электрохимических измерений.

**Научная новизна** исследования заключается в установлении фазового состава промежуточных продуктов и последовательности стадий, в зависимости от используемых прекурсоров и их соотношения в процессе формирования бинарной системы. На основании методов динамической дифрактометрии в пучках СИ, просвечивающей электронной микроскопии и моделирования фазового состава методом Ритвельда автором впервые была предложена схема стадийного формирования продуктов химического взаимодействия при синтезе бинарных систем LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и LTO–TiO<sub>2</sub>, а также выявлены закономерности образования этих систем в процессе твердофазного и гидротермального 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 LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

Структура диссертационной работы включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждения результатов полученных при исследовании бинарных систем LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и LTO–TiO<sub>2</sub>, а также заключение и список литературы.

**Во введении** отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна данной работы, приведены положения, выносимые автором на защиту. Представлен список конференций, на которых были апробированы результаты проведенных исследований.

**Первая глава** представляет собой обзор литературных данных. Рассмотрены строение, электрофизические и электрохимические характеристики анодных материалов внедрения, таких как графит, титанат лития Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, метатитанат лития Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, диоксид титана TiO<sub>2</sub>. Особое внимание уделено электрофизическим и электрохимическим свойствам Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, на основе которого в дальнейшем будут получены бинарные системы. Электрофизические и электрохимические характеристики бинарных систем LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и LTO–TiO<sub>2</sub> в зависимости от количества и свойств введенной добавки. Методы синтеза анодных материалов с анализом их преимуществ и недостатков.

**Во второй главе** представлены используемые в работе методики, методы исследования состава и свойств синтезированных веществ. Дано описание способов синтеза бинарных систем. Рассмотрены методы рентгенофазового анализа, в том числе с

использованием методики исследования *in situ* с помощью синхротронного излучения, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, импедансной спектроскопии и электрохимических измерений.

**В третьей главе** представлены результаты исследований и приводится их обсуждение. В первом разделе описаны особенности получения LTO твердофазным и гидротермальным методами синтеза. Во втором разделе приведены результаты структурных исследований бинарных систем LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и LTO–TiO<sub>2</sub> методом динамической дифрактометрии в пучках СИ *in situ* при твердофазном синтезе, а также показана стадийность фазообразования в этих системах. На основании полученных дифракционных данных построены температурные зависимости содержания исходных соединений и фаз, образующихся в процессе синтеза монофазного LTO и бинарных систем LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> и LTO–TiO<sub>2</sub>. Детальный анализ данных, полученных методом динамической дифрактометрии с использованием СИ *in situ*, расчетов сделанных на основе моделирования по методу Ритвельда, и данных электронно-микроскопических исследований для LTO и бинарных систем, позволил автору предложить схему твердофазной реакции между карбонатом лития и рутилом в зависимости от соотношения Li:Ti в исходной смеси.

В третьем разделе приведены результаты исследования электрофизических свойств LTO и бинарных систем методом импедансной спектроскопии. Анализ спектров комплексного импеданса, частотной и температурной зависимости проводимости показал, что экспериментально измеренный импеданс LTO описывается эквивалентной схемой включающей импеданс объема частиц, импеданс границ зерен и электродный импеданс. Анализ этих данных показал, что добавка небольшого количества Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> к LTO приводит к увеличению проводимости границ зерен. Этот эффект объясняется образованием дефектов за счет межфазного взаимодействия на границе LTO/Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, которое сопровождается переходом лития из одной фазы в другую.

В четвертом разделе описываются электрохимические свойства образцов. Для исследования влияния концентрации оксидных добавок были проведены электрохимические исследования LTO и бинарных систем методом гальваностатического заряда/разряда в ячейках с литиевым противоэлектродом. Несмотря на то, что фаза Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (при циклировании в диапазоне потенциалов более 1 В (отн. Li<sup>+</sup>/Li) и рутил с размером частиц более 1 мкм являются электрохимически неактивными материалами (значения их удельной ёмкости не превышают 15 мАч·г<sup>-1</sup>), при добавлении Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ёмкость образца LTO заметно возрастает от 160 мАч·г<sup>-1</sup> для чистого LTO до значения 186

$\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$  для образца, содержащего 9.7 масс.%  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , что превышает теоретическое значение ёмкости чистого LTO ( $175 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

В пятом разделе предложено объяснение повышения удельной ёмкости композитов LTO– $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  за счет межфазного взаимодействия между этими фазами. Автор связывает этот эффект с образованием когерентных границ раздела фаз между структурно близкими фазами LTO и  $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ .

**Научная новизна и практическая ценность** работы не вызывают сомнений. Большая часть представленных результатов получена впервые, и их анализ вносит значительный вклад в понимание межфазных эффектов. Важным результатом работы является установление закономерностей образования бинарных систем LTO– $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и LTO– $\text{TiO}_2$  в процессе твердофазного и гидротермального синтеза. Впервые проведено систематическое исследование электрофизических и электрохимических характеристик этих материалов. Предложена интерпретация эффекта пониженного сопротивления межфазных границ за счет образования проводящих областей вблизи границы раздела фаз, а также повышенной удельной ёмкости двухкомпонентного анодного материала LTO– $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

**Достоверность** результатов, полученных в работе, обеспечивается использованием современных методов анализа состава и структуры, электрохимических и электрофизических свойств материалов, воспроизводимостью результатов, а также соответствием результатов, полученных с помощью независимых методов. Полученные результаты не противоречат имеющимся литературным данным.

Диссертация логично построена и изложена современным научным языком на 127 страницах, содержит 69 рисунков и 14 таблиц. Список литературы содержит 160 наименований, используемых при анализе литературных данных и обсуждении оригинальных результатов. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде пяти выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки). Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основное содержание диссертации отражено в 16 публикациях, в том числе в 7 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в базы WoS и Scopus.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертационная работа Козловой А.В. соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки) в пунктах: 1) «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», 3) «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики

и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов», 7) «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», 8) «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов», 10) «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз».

По работе можно сделать **несколько замечаний**:

1. В работе дается достаточно полное описание методики изготовления образцов для импедансных измерений (стр. 55), однако не указана плотность полученной керамики.
2. В таблице 3.4 (стр. 65) пропущена единица измерения размеров кристаллитов.
3. При описании СЭМ изображения частиц высушенного порошка, полученного в результате гидротермального синтеза, используется термин «рыхлый агрегат» (стр. 65). Точнее было бы назвать такие частицы агломератом, поскольку агрегаты имеют более плотную упаковку агрегированных частиц.
4. Повышение удельной ёмкости композитов LTO–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> автор связывает с образованием когерентных границ раздела фаз между структурно близкими фазами LTO и β–Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. Рассматривалась ли при объяснении этого эффекта модель образования неавтономной фазы?

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Козловой А.В.. Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности образовательных и научно-исследовательских учреждений, занимающихся твердофазным синтезом и исследованием свойств электродных материалов: ФГАОУ ВПО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГБУН Институт общей и неорганической химии РАН, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН, Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГБУН Институт химии ДВО РАН, и др.

По актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения и научной значимости диссертация Козловой А.В. соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842 (в действующей редакции), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой решена важная научная задача по синтезу и изучению свойств новых материалов. Данная работа вносит вклад в развитие научного направления химии твердого тела, связанного с изучением механизмов твердофазного синтеза и экспериментального исследования свойств полученных функциональных композиционных материалов, а ее автор – Козлова Анна Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Отзыв на диссертацию обсужден на семинаре Отдела оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (протокол № 8 от 28.11.2022).

Леонидов Илья Аркадьевич  
Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории оксидных систем ИХТТ УрО РАН  
кандидат химических наук  
e-mail: i.a.leonidov@urfu.ru  
тел: (343) 362-31-64  
28.11.2022.



Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. ИХТТ УрО РАН.

Подпись И.А. Леонидова заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН  
к.х.н. Е.А. Богданова  
e-mail: bogdanovs@ihim.uran.ru, тел. (343) 376-48-45.

