

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Цыдыпылова Дмитрия Зоригтоевича на тему
«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

Диссертационная работа *Цыдыпылова Дмитрия Зоригтоевича* посвящена изучению структурно-морфологических и электрохимических свойств допированных сложных оксидов TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ как перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Традиционно наиболее интенсивное развитие материаловедения электродных материалов для ЛИА получили разработки катодных материалов. Но в то же время, электрохимические характеристики анодных систем также имеют большое значение. Для получения безопасных элементов с хорошей эффективностью циклирования разрабатываются новые интеркаляционные материалы на основе сложно-оксидных систем. В частности, такой потенциал имеют фазы на основе оксида ниобия, поскольку высокие значения удельной емкости могут быть достигнуты за счет многоэлектронного окислительно-восстановительного процесса $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$. Однако, для оптимизации их свойств необходимым является модифицирование состава таких соединений. Все это составляет *актуальность* диссертационной работы. Актуальность темы исследования также подтверждается выполнением исследований в рамках проекта госзадания.

Автором достаточно аргументированно обоснован выбор стратегии модифицирования сложнооксидных матриц, поэтому *цель работы* состояла в разработке механически стимулированного твердофазного синтеза ниобийсодержащих анодных материалов, комплексном физико-химическом исследовании их структурно-морфологических и электрохимических свойств. Для достижения цели работы был решён комплекс взаимодополняющих *задач*, включающий разработку методики механически стимулированного твердофазного

синтеза фаз на основе TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, исследование их кристаллической структуры, морфологии и электрохимических свойств.

Комплексный научный подход, использование современных методов исследования позволяет считать полученные результаты *достоверными* и *надёжными*. Используемые в работе методология и методы исследования обоснованы и соответствуют задачам исследования.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами исследования, выносимыми на защиту:

- 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 позволил значительно сократить время синтеза;
- разработан метод получения композиционных материалов $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}/\text{C}$ и $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}/\text{C}$;
- установлено положительное влияние допирования ванадием V^{5+} и железом Fe^{3+} на электрохимические характеристики сложных оксидов TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.

Практическая значимость определяется тем, что результаты работы могут быть использованы, как конкретные рекомендации для разработки методов синтеза и путей модифицирования сложных оксидов на основе оксида ниобия, пригодных в качестве анодов для литий-ионных аккумуляторов.

Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования актуальны и имеют как важное научное, так и практическое значение.

Результаты диссертационной работы достаточно широко представлены на научных конференциях различного уровня, диссертантом опубликовано 10 работ, в том числе 1 патент и 4 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Поэтому *апробация* результатов диссертационной работы является достаточной.

Диссертация состоит из введения и трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть и основную главу, в которой изложен и обсужден экспериментальный материал.

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, указаны её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены методология и использованные методы исследования,

сформулированы положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

В *первой главе* представлен обзор литературы, в котором достаточно подробно рассмотрены вопросы материаловедения анодных систем для ЛИА. Следует отметить, что диссертантом сделан достаточно глубокий критический анализ литературных источников, которые включают 351 ссылку, при этом отмечаются как положительные характеристики материалов, так и их недостатки, проводится сопоставление различных классов материалов. Все это показывает эрудицию диссертанта и его прекрасное владение тематикой исследования. На основе представленного литературного обзора логично вытекает выбор объектов исследования, постановка задачи и пути ее решения.

Во *второй главе* приведено детальное описание методик получения объектов исследования, а также экспериментальные методы аттестации и исследования их физико-химических свойств. Следует отметить, как положительный аспект диссертационной работы – это использование в дополнение к полученным экспериментальным данным также и расчетных методов (анализ путей миграции, обоснование межузельных позиций ванадия, энергии образования дефектов).

В *третьей главе* представлены основные результаты диссертационной работы. Структурирование этой главы представлено по принципу объектов исследования.

В первом подразделе представлены результаты для недопированной фазы TiNb_2O_7 . Диссертантом проанализированы процессы фазообразования и установлены оптимальные режимы синтеза. Изучена морфология поверхности и гранулометрический состав. Электрохимические свойства были изучены в гальваностатическом режиме. Диссертант подробно проанализировал кривые циклирования, установил природу различных участков зависимостей, были определены емкости, кулоновская эффективность, все результаты проанализированы в сопоставлении с литературными данными. Определены коэффициенты диффузии лития методом гальваностатического прерывистого титрования. В дальнейшем эти данные были использованы для сравнения с допированными фазами.

Во втором подразделе представлены результаты исследования физико-химических свойств V^{5+} -допированных фаз на основе $TiNb_2O_7$ как по подрешетке титана, так и ниобия. Диссертантом сделан вывод о возможном расположении ванадия в междоузельных позициях при малых концентрациях допанта. Для различных концентраций допанта предложены адекватные квазихимические уравнения дефектообразования. Для подтверждения этих выводов автор привлекает дополнительно другие методы, например, ЭПР, расчеты энергий образования дефектов, анализирует заселенность позиций, плотности электронных состояний. Хотя по полученным результатам не всегда можно сделать однозначные выводы, что обусловлено и сложностью исследуемых систем, и очень небольшими концентрациями допанта, но, в целом, комплекс полученных данных позволяет сделать убедительный вывод в пользу конкретного механизма образования твердого раствора. На основе проведенного комплекса исследований электрохимических свойств и сравнения с недопированной фазой было доказано, что выбранная стратегия допирования позволяет улучшить важные характеристики материала: коэффициент диффузии лития, стабильность циклирования, удельную емкость.

В третьем подразделе представлены результаты исследования физико-химических свойств Fe^{3+} -допированных фаз на основе $Ti_2Nb_{10}O_{29}$, а также композиционных материалов с углеродом П277. Диссертантом проведен аналогичный комплекс исследований, проанализированы пути миграции лития и установлены оптимальные составы, для которых удастся улучшить функциональные характеристики материалов.

В конце каждого подраздела диссертантом делается заключение, в котором проводится обобщение полученных результатов, рассматриваются перспективы и возможные стратегии дальнейших исследований.

В целом, можно сказать, что диссертантом была доказана возможность использования фаз на основе оксида ниобия, как анодов для ЛИА, и предложена стратегия оптимизации их функциональных свойств.

Материал диссертации прекрасно оформлен, логично изложен, написан ясным литературным языком. При изложении работы присутствует внутреннее единство в обсуждении полученных результатов и выводах. По совокупности приведённых результатов исследования и выводов можно считать, что

поставленные задачи в работе решены. Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте химии твёрдого тела УрО РАН, Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институте физики твёрдого тела РАН и других организациях, разрабатывающих электрохимические устройства.

В качестве замечаний и вопросов по работе можно отметить следующее:

1. Контролировалось ли в работе содержание примесей, обусловленных намолом материала мелющих тел?
2. В работе продемонстрирован общий экспериментальный факт, что коэффициент диффузии лития в зависимости от напряжения проявляет минимум в области плато зависимостей напряжения от удельной емкости. В чем причина этого эффекта?
3. Как указано в работе, для всех исследованных фаз интеркаляция/деинтеркаляция лития протекает по двухфазному механизму. Есть ли у диссертанта предположение о возможном механизме этого процесса?
4. Как следует из полученных данных, коэффициент диффузии лития увеличивается с увеличением объема элементарной ячейки. Но как показано на рис.3.27 для образцов, допированных Fe^{3+} , коэффициент диффузии лития изменяется немонотонно от концентрации железа, хотя объем элементарной ячейки увеличивается. Чем объясняется такая зависимость коэффициента диффузии лития?
5. В конце каждого раздела диссертант делает обобщение экспериментальных данных и заключение, что показывает высокий уровень владения диссертантом аналитическими подходами и облегчает восприятие материала. Однако, в конце обсуждения Главы 3 все-таки следовало бы сделать обобщение основных результатов в сравнении для полученных материалов.

Вышеобозначенные замечания носят уточняющий характер, не умаляют научной ценности работы и не влияют на общую положительную оценку.

Диссертационная работа **Цыдыпылова Дмитрия Зоригтоевича** является законченным научным исследованием. По актуальности рассмотренной темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов и объёму экспериментальных исследований представленная диссертационная работа *соответствует* специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки), а также *отвечает* всем требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 с изменениями от 20 марта 2021 г. № 426, а её автор – **Цыдыпылов Дмитрий Зоригтоевич** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической и неорганической химии

Института естественных наук и математики

Федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,

доктор химических наук, старший научный сотрудник,

специальность 1.4.4. Физическая химия,

Irina.animitsa@urfu.ru

Тел. кафедры: +7(343) 261-74-70

Почтовый адрес: 620083 Екатеринбург,

Пр. Ленина 51, Уральский федеральный университет



Анимица Ирина Евгеньевна

07.11.2025

Подпись Анимица И.Е.

Заверяю

