

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 синтезу и исследованию систем на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (lithium titanium oxide, LTO), которые являются перспективными анодными материалами. Интерес к бинарным системам $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 вызван появлением работ, в которых указывается, что наноструктурированные материалы на основе LTO с добавками TiO_2 и Li_2TiO_3 характеризуются повышенными значениями удельной ёмкости, хотя обе добавки – как Li_2TiO_3 , так и TiO_2 , являются электрохимически инертными фазами. Увеличение удельной емкости LTO в бинарных системах может быть обусловлено межфазными эффектами, однако этот аспект в опубликованных источниках детально не анализировался. В диссертационной работе А.В. Козловой проведено систематическое изучение процессов, протекающих при синтезе бинарных систем на основе пентатитаната лития, с целью установления взаимосвязи между составом, природой, концентрацией добавок (Li_2TiO_3 , TiO_2), морфологией и электрофизическими и электрохимическими свойствами бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 . Подобные исследования являются несомненно актуальными, поскольку направлены на установление причин изменения транспортных и электрохимических свойств материалов на основе LTO.

В диссертационной работе с применением комплекса современных физических методов (рентгенофазовый анализ, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, импедансная спектроскопия, электрохимические измерения) детально исследованы стадии фазообразования LTO и бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 , синтезированных твердофазным и гидротермальным методами, установлены промежуточные и конечные фазы, их содержание в зависимости от соотношения Li:Ti , изучено влияние состава на электрофизические и электрохимические свойства электродных материалов. Несомненную ценность представляют результаты, полученные с помощью метода динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения (СИ), что позволяет проследить динамику фазообразования непосредственно в процессе синтеза. Проведенные исследования позволили диссертанту предложить схему стадийного образования продуктов химического взаимодействия при синтезе бинарных систем $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$ и LTO-TiO_2 , проанализировать эволюцию изменения микроструктуры материала в

процессе синтеза, предложить интерпретацию повышения удельной емкости двухкомпонентного анодного материала LTO–Li₂TiO₃.

Диссертационная работа изложена на 127 страницах, включает 69 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 160 источников. Диссертация содержит введение, три главы: Литературный обзор (Глава 1), Экспериментальная часть (Глава 2), Результаты и обсуждения (Глава 3), Заключение, Список сокращений и условных обозначений, Список литературы.

Во введении отражена актуальность темы, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, их апробация, личный вклад автора, соответствие работы паспорту научной специальности, информация о структуре и объеме диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Рассмотрены строение, электрофизические и электрохимические характеристики анодных материалов внедрения, таких как графит, Li₄Ti₅O₁₂, Li₂TiO₃, TiO₂. Обсуждаются достоинства и недостатки методов синтеза LTO и бинарных систем на его основе, особое внимание уделено их электрофизическим и электрохимическим свойствам. В заключении автор отмечает отсутствие в литературе данных о влиянии концентраций Li₂TiO₃ и TiO₂ на электрофизические и электрохимические свойства материалов на основе LTO и необходимость проведения физико-химических исследований этих систем, включая изучение структуры, морфологии, электрофизических свойств.

Во второй главе приведены применявшиеся в работе методики, методы и результаты синтеза LTO и бинарных систем (твердофазный и гидротермальный) и методы изучения их состава (гранулометрический анализ, рентгенофазовый анализ, в том числе с использованием методики *in situ* с помощью синхротронного излучения, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (ЭМ), спектроскопия электрохимического импеданса, методы электрохимических измерений – хронопотенциометрическое циклирование, циклическая вольтамперометрия).

В третьей главе проводится обсуждение результатов работы. В *первом и втором* разделах приведены эксперименты по синтезу LTO твердофазным и гидротермальным методами, в *третьем* разделе – структурные исследования бинарных систем методами динамической дифрактометрии в пучках СИ *in situ* и морфологические характеристики композитов, синтезированных твердофазным методом. *Четвертый* раздел посвящен механизму синтеза LTO и бинарных систем. Основываясь на анализе температурных зависимостей относительного содержания исходных и образующихся в процессе синтеза фаз, построенных на основании результатов РФА, динамической дифрактометрии с

использованием СИ *in situ*, метода Ритвельда и данных ЭМ, автор предлагает схему твердофазного взаимодействия Li_2CO_3 и TiO_2 в зависимости от соотношения $\text{Li}:\text{Ti}$ в исходной смеси. В *пятом* разделе обсуждаются результаты электрофизических исследований LTO и бинарных систем. Обнаружено снижение сопротивления границ зерен в бинарной системе LTO– Li_2TiO_3 при низкой концентрации Li_2TiO_3 , обусловленное образованием на границе LTO/ Li_2TiO_3 дополнительных точечных дефектов за счет межфазного взаимодействия, сопровождающегося межфазным переходом катионов.

На основании электрохимических исследований LTO и бинарных систем методом гальваностатического заряда/разряда в ячейках с литиевым противоэлектродом автор связывает эффект превышения теоретической удельной ёмкости LTO при добавлении Li_2TiO_3 с межфазным взаимодействием между структурно близкими фазами LTO и $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$, образующими когерентные границы раздела фаз, в результате которого происходит изменение свойств фазы Li_2TiO_3 (становится электрохимически активной).

Научная новизна и практическая ценность работы очевидны: значительная часть представленных результатов получена впервые. Установлены закономерности образования бинарных систем на основе LTO в процессе твердофазного и гидротермального синтеза. Впервые проведено систематическое исследование электрофизических и электрохимических характеристик этих материалов. Разделены вклады процессов ионного переноса в объеме LTO, сопротивления границ зерен LTO и межфазных границ в бинарных системах. Предложена интерпретация эффекта пониженного сопротивления межфазных границ за счет образования проводящих областей вблизи границы раздела фаз, а также повышенной удельной емкости двухкомпонентного анодного материала LTO– Li_2TiO_3 .

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов **не вызывает сомнений**, поскольку обеспечивается использованием комплекса современных методов изучения состава и структуры, электрохимических и электрофизических свойств материалов, соответствием результатов, полученных с помощью независимых методов, непротиворечием имеющимся литературным данным.

Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки). По результатам исследований опубликовано 16 работ, в том числе 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в базы WoS и Scopus.

По работе можно сделать **следующие замечания**:

1. Представление информации о методической части работы в двух главах, равно как и обсуждение результатов экспериментов в двух главах, представляется неоправданным, поскольку нарушает целостность восприятия материала. Так, в качестве исходных

соединений титана, использованных в твердофазном синтезе LTO в главе 2 (С. 45-46), указаны рутил (х.ч.) и ксерогель анатаза, в то же время структурные характеристики и значения размера ОКР последнего приведены в главе 3 (С. 57) вместе с характеристиками других исходных соединений титана, использовавшихся в твердофазном синтезе (коммерческие порошки анатаза и рутила).

2. В диссертации отсутствуют сведения о гранулометрическом составе и морфологии исходных соединений титана и лития.

3. Описание методов исследования образцов (раздел 2.2), включающее изложение физических принципов работы оборудования, сделано излишне подробно.

4. Представляется некорректным использование термина «механоактивация» (МА) при интерпретации результатов твердофазного синтеза в главе 2. Выбранный диссертантом режим механообработки в активаторе АГО-2 (частота вращения барабанов 400 об/мин) смеси карбоната лития и рутила (х.ч.) в лучшем случае обеспечивал гомогенизацию и увеличение удельной поверхности смеси. Это подтверждают результаты отжига образцов (С. 47-48): монофазный LTO из «механоактивированных» в течение 5 и 10 минут порошков (даже после их прессования) получен лишь при температуре выше 900°C ($\tau = 5$ ч).

5. Не ясно, каким методом определяли размер кристаллитов и что за зависимость представлена на рис. 2.2 – Средний размер кристаллитов LTO после спекания? В описании результатов экспериментов на С. 47 указано: «...Средний размер кристаллитов после твердофазного синтеза определяли с помощью анализатора гранулометрического состава. Размер зерен порошков после предварительной МА в течение 2, 5 и 10 мин представлен на рисунке 2.2». Метод лазерной гранулометрии (Microsizer 201A) позволяет оценивать распределение частиц по размеру (средний размер частиц, агрегатов), но не размер кристаллитов.

6. Ряд замечаний можно сделать по оформлению работы: в тексте отсутствуют пробелы между словами; имеются пунктуационные ошибки и опiski (например, С. 32: ...наносфер ...построенных из наночешек (вместо наночешуек)... в наночашечках); не пронумерованы страницы 38-42; отсутствует название табл. 1.3 и источник информации в ней на С. 39; подписи под рисунками либо неточны (рис. 1.12, [63] вместо [53]; рис. 2.2), либо содержат избыточный комментарий (рис. 3.18, С. 75; рис. 3.19, С. 76; рис. 3.21, С. 78; рис. 3.23, С. 80); нарушена сквозная нумерация литературных источников (например, С. 29-30) или их библиографическое описание (например, [6], [72], [114], [115], [134], [135]); используются фразы: «Автор указывает.. Автор предполагает...(С. 36: [13], [112])...Автор в своей работе...(С. 20: [43], [45]; С. 21: [48])», тогда как в цитируемых работах несколько авторов.

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Козловой А.В., выполненной на высоком научном и экспериментальном уровне. По актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения, научной и практической 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 новых 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).

Чижевская Светлана Владимировна
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии
редких элементов и наноматериалов на их основе
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
e-mail: chizhevskaja.s.v.@muctr.ru
тел.: +7(916)220-25-49; +7(495)496-69-42
Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9



Подпись проф. Чижевской С.В. заверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

Н.К. Калинина 2022 г.



Н.К. Калинина