

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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (химические науки)

Литий-титановая шпинель и системы на её основе 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 LTO с добавками TiO_2 и Li_2TiO_3 характеризуются повышенными значениями удельной ёмкости, хотя обе допирующие добавки как Li_2TiO_3 , так и TiO_2 являются электрохимически инертными фазами. Следовательно, увеличение удельной ёмкости LTO в таких бинарных системах, может быть обусловлено межфазными эффектами. В диссертационной работе А. В. Козловой проведены систематические исследования процессов, протекающих при синтезе бинарных систем на основе титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), с целью выяснения взаимосвязи между составом, природой и концентрацией гетерогенных добавок, а также электрофизическими и электрохимическими свойствами LTO, как перспективного анодного материала. Систематические исследования влияния концентрации добавок Li_2TiO_3 и TiO_2 на электрохимические и электрофизические характеристики LTO и полученных бинарных систем, а также анализ взаимосвязи между морфологией, транспортными и электрохимическими свойствами **являются актуальными**, а полученная информация позволяет объяснить причины изменения транспортных и электрохимических свойств материалов в бинарных системах на основе LTO.

В диссертационной работе подробно исследованы процессы, протекающие при синтезе LTO, бинарных систем $\text{LTO}-\text{Li}_2\text{TiO}_3$ и $\text{LTO}-\text{TiO}_2$ твёрдофазным и гидротермальным методами: стадии фазообразования, 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. Особую ценность представляют результаты, полученные с помощью метода динамической дифрактометрии в пучке синхротронного излучения (СИ), который является эффективным современным методом исследования, позволяющим получать информацию о динамике процессов

фазообразования в исследуемом образце. На основании проведённых исследований автором впервые была предложена схема стадийного формирования продуктов химического взаимодействия при синтезе бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂, а также выявлены закономерности образования этих систем в процессе твёрдофазного 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 счёт образования проводящих областей вблизи границы раздела фаз, а также повышения удельной ёмкости двухкомпонентного анодного материала LTO–Li₂TiO₃.

Диссертационная работа изложена на 127 страницах, содержит 69 рисунков и 14 таблиц. Список литературы содержит 160 наименований, используемых при анализе литературных данных и обсуждении оригинальных результатов. Диссертация включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, полученных при исследовании бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂, 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.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Рассмотрены строение, электрофизические и электрохимические характеристики анодных материалов внедрения, таких как графит, титанат лития Li₄Ti₅O₁₂, метатитанат лития Li₂TiO₃, диоксид титана TiO₂. Особое внимание уделено электрофизическим и электрохимическим свойствам Li₄Ti₅O₁₂, на основе которых в дальнейшем будут получены бинарные системы. Также рассмотрены электрофизические и электрохимические характеристики бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ в зависимости от количества и свойств введённого допанта и методы синтеза анодных материалов (преимущества и недостатки).

Во второй главе представлены применявшиеся в работе методики, методы исследования состава и свойств синтезированных веществ. Рассмотрены и описаны способы 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 описываются особенности получения LTO твёрдофазным и гидротермальным методами синтеза. Во втором разделе проведены структурные исследования бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ методом динамической

дифрактометрии в пучках СИ *in situ* при твёрдофазном синтезе, а также показана стадийность фазообразования в этих системах. На основании полученных дифракционных данных построены температурные зависимости относительного содержания исходных фаз и фаз, образующихся в процессе синтеза монофазного LTO и бинарных систем LTO-Li₂TiO₃ и LTO-TiO₂. Анализ данных, полученных методом динамической дифрактометрии с использованием СИ *in situ*, расчётов, сделанных на основе моделирования по методу Ритвельда, данных электронно-микроскопических исследований для LTO и бинарных систем позволили диссертанту предложить схему твёрдофазной реакции между карбонатом лития и рутилом в зависимости от соотношения Li:Ti в исходной смеси.

В третьем разделе приводятся 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 объёма частиц, импеданс границ зёрен и электродный импеданс. Импеданс объёма и границ зёрен включает сопротивление и элемент постоянного угла. Анализ данных показал, что добавление небольшого количества Li₂TiO₃ в LTO приводит к снижению сопротивления границ зёрен. В этом случае на границе LTO/Li₂TiO₃ возможно образование дополнительных точечных дефектов за счёт межфазного взаимодействия, сопровождающегося переходом катионов из одной фазы в другую. Аналогичные процессы характерны для композиционных твёрдых электролитов.

В четвёртом 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. Известно, что фазы Li₂TiO₃ (при циклировании в диапазоне потенциалов более 1 В (отн. Li⁺/Li)) и рутил (с размером частиц более 1 мкм) являются электрохимически неактивными материалами и значение их удельной ёмкости не превышает 15 мАч·г⁻¹. Тем не менее, при добавлении в LTO 9.7 масс.% Li₂TiO₃ ёмкость материала заметно возрастает, достигая значения 186 мАч·г⁻¹, что превышает теоретическое значение ёмкости чистого LTO (175 мАч·г⁻¹).

В пятом разделе делается попытка объяснить эффект повышения удельной ёмкости материала за счёт межфазного взаимодействия между структурно близкими фазами LTO и β-Li₂TiO₃, образующими когерентные границы раздела фаз. В результате такого взаимодействия происходит изменение свойств фазы Li₂TiO₃ в области интерфейса, в частности, появляется электрохимическая активность этой фазы.

Научная новизна и практическая ценность работы не вызывают сомнений. Большинство представленных результатов получены впервые и вносят значительный вклад в понимание межфазных эффектов. Выявлены закономерности образования бинарных систем LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂ в процессе твёрдофазного и гидротермального синтеза. Впервые проведено систематическое исследование электрофизических и электрохимических характеристик этих материалов. Разделены вклады процессов ионного переноса в объёме LTO, сопротивления границ зёрен LTO и межфазных границ в бинарных системах LTO–Li₂TiO₃ и LTO–TiO₂. Предложена интерпретация эффекта пониженного сопротивления межфазных границ за счёт образования проводящих областей вблизи границы раздела фаз, а также повышенной удельной ёмкости двухкомпонентного анодного материала LTO–Li₂TiO₃.

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.

Результаты проведённых 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 твёрдого тела (химические науки). Автореферат даёт 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.

По работе можно сделать **несколько замечаний**:

1. Два положения выносимых на защиту не в полной мере отражают поставленные автором задачи (задач четыре). Желательно представлять одинаковое количество задач и положений, выносимых на защиту.
2. При использовании метода Ритвельда, который изменяет и уточняет параметры решетки, следовало бы показать процентное изменение величин до и после применения метода Ритвельда, для оценки корректности проведенных вычислений.
3. Автор не рассматривает метод обработки импедансных спектров, которых в работе довольно много. Непонятно из текста работы, как вычислялись параметры эквивалентных схем, с помощью какой программы проводили оптимизацию эквивалентных схем. В тексте в связи импедансом, упоминается программа Mathcad — система компьютерной алгебры, однако нет пояснений как она использовалась

для расчета параметров эквивалентных схем, написана ли на основе Mathcad программа обработки результатов импедансных измерений.

4. Дублируется рисунок, рис.3,34а (стр. 101) и 3,38а (стр.104). Приводиться одна и та же структура ЛТО.
5. В тексте диссертации встречаются орфографические и стилистические опечатки и погрешности. Много слов написанных слитно, без пробелов. Много лишних запятых, допускается повтор слов. Однако их количество и характер не снижают общего хорошего впечатления от работы. Оформление текста и графиков рисунков на хорошем высоком уровне.

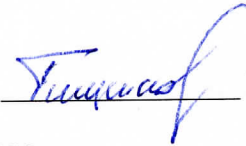
Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Козловой А. В. По актуальности решаемых задач, объёму проведённых исследований, уровню обсуждения и научной значимости диссертация Козловой А. В. соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842 (в действующей редакции), и может рассматриваться как завершённая научно-квалификационная работа, в которой решена важная научная задача по синтезу и изучению новых функциональных композиционных материалов, а её автор – Козлова Анна Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твёрдого тела (химические науки).

Доктор химических наук,
(02.00.05 – электрохимия), доцент,
профессор кафедры «Химия и химическая
технология материалов»
Физико-технического института
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский
государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.».
410054, Саратов, Политехническая, 77
тел: +7(964)-849-09-25, e-mail: vggoff@mail.ru


Гоффман Владимир Георгиевич

Подпись профессора Гоффмана В.Г. заверяю:
Ученый секретарь
Ученого совета СГТУ имени Гагарина Ю.А.
Доктор культурологии, доцент




Н.В. Тищенко

28.11.2022 г.