

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Соколова Александра Александровича  
«Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа **Соколова Александра Александровича** посвящена разработке способов получения наноматериалов на основе диоксида титана в кристаллической форме анатаза, выработке решений и путей их модифицирования с целью улучшения характеристик при использовании в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов, комплексному изучению физико-химических свойств синтезированных материалов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1. Разработка методик синтеза  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаз наноразмерного диапазона.
2. Модифицирование таких материалов за счет допирования, в том числе, совместного, металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор).
3. Изучение структурных особенностей, состава, морфологии, электропроводящих свойств модифицированных наноматериалов во взаимосвязи с типом и концентрацией допирующего(их) агента(ов).
4. Исследование электрохимических характеристик синтезированных нанокристаллических материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , содержащего примеси металлов и неметаллов, в качестве активной составляющей для отрицательного электрода в литиевых и натриевых полужелатках.

Объекты исследования получали с применением золь-гель синтеза. Синтез проводили с использованием углеродного темплата, что приводило к получению иерархических материалов с двухуровневой организацией. Допирование металлами и неметаллами проводили непосредственно на стадии синтеза продуктов, придерживаясь принципа одностадийности. Физико-химические свойства полученных материалов исследовали с использованием комплекса современных физико-химических **методов анализа**: рентгеноструктурного фазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрического анализа, метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, электронной спектроскопии диффузного

отражения и др. Исследования электрохимических свойств материалов выполняли с использованием гальвано- и потенциостатического циклирования.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 143 страницах, содержит 52 рисунка и 17 таблиц. Состоит из введения, обзора литературы, трех глав и заключения. Список литературы содержит 184 наименования. По результатам выполненных исследований опубликовано 33 печатных работы, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 24 публикации материалов конференций.

В **первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены принцип действия и проблемы литий-ионных аккумуляторов, коммерциализированные и перспективные анодные материалы для ЛИА, приведено сравнение характеристик электродов на основе допированного анатаза в зависимости от природы допанта и методов получения.

Во **второй главе** указан перечень использованных в работе реактивов, материалов и оборудования, а также описаны физико-химические методы, использованные при исследовании образцов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния изовалентного катионного допирования (Hf и Zr) и смешанного катион-анионного (Zr и F) содопирования на электрохимическую активность диоксида титана в литий- и натрий-ионных аккумуляторах.

**Научная новизна** работы заключается в следующих положениях:

1. Методом темплатного золь-гель синтеза получен ряд наноразмерных материалов, в том числе с иерархической архитектурой, на основе  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаза, содержащего примеси гафния, циркония и фтора.

2. Установлено, что при направленном изовалентном катионном допировании происходит образование твердых растворов замещения  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) в ограниченном диапазоне концентраций, верхний предел которого не превышает  $\text{M}/\text{Ti} = 0,05$ . Дальнейший рост доли Hf и Zr приводит к появлению примесных фаз  $\text{HfTiO}_4$  и  $\text{ZrTiO}_4$ .

3. Впервые изучены характеристики твердых растворов замещения  $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) во взаимосвязи с их структурой, составом, морфологическими особенностями, электропроводящими свойствами в литиевых и натриевых полужелатках; установлены закономерности влияния допантов (вид и содержание) на электрохимическое поведение.

4. Разработан уникальный способ получения анодных материалов на основе  $\text{TiO}_2$  с улучшенными мощностными характеристиками, заключающийся в совместном

допировании анатаза цирконием и фтором, что приводит к увеличению коэффициента диффузии ионов лития и росту электронной проводимости материала.

В **Заключении** приведены основные выводы. 1) Разработаны основы темплатного золь-гель синтеза наноматериалов с иерархической микро/наноархитектурой (в форме наноструктурированных микротрубок) на основе оксида титана (IV) в структурной модификации анатаза, допированного примесью катионного и смешанного катионно-анионного типа. 2) Установлено влияние природы допанта на физико-химические свойства получаемых соединений. Выявлено, что несоответствие размера иона допанта размеру иона  $Ti^{4+}$ , находящегося в структуре анатаза, вызывает деформацию его кристаллической решетки. Зафиксировано, что допирование анатаза фтором ведет к улучшению электронных свойств. 3) Изучены электрохимические свойства полученных материалов на основе  $TiO_2$  в фазе анатаза в качестве анодных материалов для ЛИА. Показано, что изовалентное допирование анатаза гафнием и цирконием обеспечивает увеличение удельной емкости. 4) Установлено, что увеличение удельной емкости допированного  $TiO_2$  обусловлено повышением в 2-3 раза коэффициента диффузии ионов лития, а также увеличением электронной проводимости при допировании фтором. 5) Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования синтезированного материала  $Ti_{1-x}M_xO_{2-y}F_y$  в качестве активной составляющей для отрицательного электрода НИА.

**При чтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:**

1. Допирование  $TiO_2$  гафнием и цирконием проводили с использованием  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ . А при синтезе  $TiO_2$ , совместно допированного цирконием и фтором, добавляли  $(NH_4)_2ZrF_6$  в определенном количестве, чтобы обеспечить атомное соотношение  $Zr/Ti$ , равное 0,03. Соотношение  $Zr/F$  в  $(NH_4)_2ZrF_6$  равняется 1/6. Как это отражалось на составе продукта?

2. Во всех исследуемых материалах был зафиксирован углерод в количестве 2,5-7,5 мас.%, что обусловлено применением углеродного темплата при синтезе. Как добавочный углерод влиял на емкость продуктов при различных плотностях тока?

3. В чем состоит причина того, что допирование анатаза фтором ведет к стабилизации модификации анатаза и предотвращению ее превращения в рутил при термообработке, а также позволяет увеличить плотность тока при умеренных токовых нагрузках ?

4. Приведено неполное название Рисунка 9.

Приведенные замечания носят частный характер и не снижают ценность выполненного исследования.

### Заключение

Считаю, что диссертационная работа Соколова Александра Александровича выполнена на высоком научном уровне. Защищаемые положения являются новыми, обоснованными и имеющими научное и практическое значение. Направленность и содержание работы позволяют отнести её к специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертация написана доходчивым языком и хорошо оформлена. Основное содержание диссертации, автореферат и опубликованные работы соответствуют друг другу.

Данная работа отвечает критериям пп. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 25.01.2024 г.), предъявляемого к диссертантам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Соколов Александр Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласна на обработку персональных данных.

Доктор химических наук

(специальность 1.4.15. Химия твердого тела)

Ведущий научный сотрудник лаборатории

химии твердого тела ФГБУН Институт химии

твердого тела и механохимии СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,

Контактный телефон: +7 (913) 390-91-55

Электронная почта: kosova@solid.nsc.ru

20.03.2026 г.



Косова Нина Васильевна

Подпись Н.В. Косовой заверяю:

Ученый секретарь Института

Доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна