

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

На диссертационную работу Соколова Александра Александровича на тему «Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы. Диссертационная работа Соколова А.А. представляет собой фундаментальное исследование в области разработки анодных материалов для металл-ионных электрохимических источников тока. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) находят применение во многих областях. В качестве отрицательного электрода современного ЛИА применяется графит или пентатитанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Графит дешев, обладает достаточно высокой электропроводностью и электрохимической емкостью ($372 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). Однако из-за своих особенностей имеет некоторые ограничения при эксплуатации, такие как запрет на заряд при отрицательных температурах и ограниченную скорость зарядки. Пентатитанат лития лишен этих недостатков, но в свою очередь характеризуется низкой электрохимической емкостью ($175 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$) и относительно высокой стоимостью. Помимо этого, в настоящее время большой интерес привлекают натрий-ионные аккумуляторы (НИА). В основе функционирования НИА лежат те же принципы, что и в случае с ЛИА. При этом натрийсодержащее сырье для производства компонентов аккумуляторов дешевле и повсеместно распространено. Одним из ключевых приоритетов развития НИА сегодня является поиск материалов электродов, способных при сохранении конкурентных ценовых преимуществ обеспечить необходимые показатели удельной емкости и мощности, циклируемости, безопасности.

Актуальность темы исследования обусловлена потребностью в создании для литий- и натрий-ионных аккумуляторов безопасного и недорогого анодного материала, способного обеспечить высокую работоспособность, в том числе в нестандартных условиях. В качестве объекта исследования автор выбрал диоксид титана в кристаллической модификации анатаз из-за его низкой стоимости и высокой электрохимической емкости ($335 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$). Но анатаз характеризуется медленной диффузией ионов и низкой электронной проводимостью. В связи с этим целью диссертационной работы Соколова Александра Александровича является разработка способов получения наноматериалов на основе диоксида титана в кристаллической модификации анатаз, а также, выработка решений и путей модифицирования с целью улучшения характеристик при использовании в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных электрохимических источников тока.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа, состоящая из введения, трех глав, заключения и списка литературы, изложена на 143 страницах, иллюстрирована 52 рисунками и 17 таблицами. Список литературы содержит 184 наименования.

Введение включает в себя степень разработанности темы исследования, цель диссертационной работы и задачи для достижения поставленной цели, научную новизну, теоретическую и практическую значимость, методологию и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, достоверность представленных результатов, апробацию полученных научных результатов, личный вклад автора, соответствие паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия, структуру и объём диссертации.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором рассмотрены принцип действия и проблемы литий-ионных аккумуляторов, коммерциализированные и перспективные анодные материалы для ЛИА, такие как графит, пентатитанат лития и диоксид титана в модификациях рутила и анатаза. Приведено сравнение характеристик электродов на основе допированного анатаза в зависимости от природы допанта и метода получения. Проведен анализ работ, посвященных анатазу в роли материала отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов, в которых исследуются особенности и механизм накопления натрия. Представлены последние достижения в области создания анодных материалов на основе анатаза для натрий-ионных аккумуляторов. Исходя из анализа литературных данных, диоксид титана со структурой анатаза является перспективной альтернативой графиту и пентатитанату лития в качестве материала для отрицательного электрода металл-ионных аккумуляторов. В связи с вышеизложенным рассматривается целесообразность разработки способов получения наноматериалов на основе диоксида титана в кристаллической модификации анатаза, а также, выработка решений и путей их модифицирования с целью улучшения характеристик при использовании в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Для достижения заявленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать методы синтеза допированного ионами металлов (цирконий и гафний) и неметаллов (фтор) TiO_2 со структурой анатаз наноразмерного диапазона;
- изучить электрофизические и электрохимические свойства модифицированных титан-оксидных наноматериалов во взаимосвязи с типом и концентрацией допирующего(их) агента(ов);
- исследовать электрохимические характеристики синтезированных нанокристаллических материалов на основе содержащего примеси металлов и неметаллов TiO_2 в качестве активной составляющей для отрицательного электрода в литиевых и натриевых полужелатках.

Во **второй главе** указан перечень использованных в работе реактивов, материалов и оборудования, а также описаны физико-химические методы, задействованные при исследовании образцов. Приводится список реактивов для синтеза с указанием состава, производителя и классификации по чистоте (ч, хч, чда, осч): металлический литий (не менее 99,9 %), аргон газообразный (не ниже 99,998 %), дистиллированная H_2O (~ 200 кОм·см), "ультрачистая" вода Milli-Q (~ 18,2 МОм·см). Представлен список лабораторного оборудования, которое использовали для проведения синтеза материалов. Синтез образцов TiO_2 в модификации анатаза, допированного гафнием ($\text{TiO}_2\text{:Hf}$) и цирконием ($\text{TiO}_2\text{:Zr}$), содопированного цирконием и фтором проводили с использованием золь-гель метода в присутствии темплата. При синтезе допированного совместно цирконием и фтором TiO_2 , допирующий агент, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, добавляли в таких количествах, чтобы обеспечить атомное соотношение Zr/Ti равное 0,03 (sTZ-3-F). Сравнительный анализ физико-химических свойств образцов допированного диоксида титана проводили относительно недопированного TiO_2 , синтезированного золь-гель (sT-0) методом при тех же условиях, но в отсутствие допирующих реагентов.

Изучение морфологии, элементного и фазового состава, особенностей кристаллической структуры, размера частиц и электропроводности материалов проводили с использованием высокотехнологического оборудования (приводится подробный перечень – тринадцать позиций, в том числе - просвечивающий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Titan 80-300 с пробкорректором для коррекции сферических

аббераций; рентгеновские дифрактометры D8-Advance «Bruker», и Stadi P «Stoe»; система для анализа площади поверхности и исследования пористой структуры материалов ASAP 2020 V3.04 H; электронный спектрометр SPECS с полусферическим анализатором Phoibos-150 для исследования поверхностных слоев методом РФЭС и т.д.) и современных методов исследования материалов. Подробно описаны методы: электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия; низкотемпературная адсорбция–десорбция азота; рентгеновская дифракция; спектроскопия комбинационного рассеяния света; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; термогравиметрический анализ; элементный анализ органических веществ (CHNS); спектрофотометрия; электрохимическая импедансная спектроскопия. Для подготовки экспериментальных ячеек и проведения электрохимических испытаний использовали современное технологическое оборудование (список технологического оборудования приводится). Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостатов/гальваностатов 1470E «Solartron» и P-20X8 «Electrochemical instruments» при комнатной температуре. Условия экспериментов задавали с помощью входящего в комплект поставки программного обеспечения: CellTest и ES8 соответственно. Зарядно-разрядные испытания выполняли в гальваностатическом режиме при различных токовых нагрузках в следующих диапазонах потенциалов: 0,7–3,0 или 1,0–3,0 В отн. Li/Li^+ и 0,01–2,5 В отн. Na/Na^+ . Для облегчения восприятия терминами «заряд» и «разряд» в данной работе обозначены соответственно процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов Li^+ или Na^+ в/из TiO_2 . Моделирование данных ЭИС осуществляли с использованием программного обеспечения ZView, значение критерия χ^2 всех спектров в настоящей работе не превышало 10^{-3} .

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния изовалентного катионного допирования и смешанного катионно-анионного содопирования на электрохимическую активность диоксида титана в литий- и натрий-ионных аккумуляторах. **Допированный гафнием диоксид титана.** Полученные результаты свидетельствуют об улучшении поведения анатаза при допировании гафнием в атомном отношении Hf/Ti , равном 0,03 и 0,05 в процессах электрохимического внедрения и извлечения ионов лития. Ухудшение работоспособности материала при введении бóльшего количества допанта объясняется образованием фазы HfTiO_4 . Фиксируемый положительный эффект от введения в анатаз гафния в вышеуказанных количествах сохраняется и в ходе дальнейшего циклирования. Допирование гафнием сопровождается деформацией кристаллической решетки анатаза и увеличением объема элементарной ячейки. Эти структурные изменения могут способствовать облегчению транспорта ионов Li^+ . Интересно отметить, что с увеличением токовой нагрузки разница в значениях удельной емкости между образцами допированного и недопированного TiO_2 уменьшается. Отмечается, что введение в анатаз гафния обеспечивает улучшенную устойчивость структуры к многократному (де)литированию. **Допированный цирконием диоксид титана.** Синтезированные образцы недопированного TiO_2 , sTZ-1, sTZ-2, sTZ-3 и sTZ-4 представляют собой микротрубки длиной от 5 до 300 мкм с наружным диаметром 2–5 мкм и состоят из наночастиц. Средний размер частиц уменьшается с 15–20 нм (sT-0) до 10–15 нм (sTZ-3), когда атомное соотношение Zr/Ti достигает 0,03. Дальнейшее увеличение содержания циркония приводит к агломерации наночастиц до среднего размера 45–50 нм (sTZ-4). Полученные данные по изовалентному допированию анатаза цирконием дополняют описанные ранее результаты исследований гафнийсодержащего TiO_2 , демонстрируя возможность улучшения таким способом его электрохимических характеристик для литий-ионных аккумуляторов.

Допированный совместно цирконием и фтором апатаз. С целью дальнейшего улучшения свойств допированного цирконием апатаза на данном этапе проводили его дополнительное допирование (содопирование) фтором (образец sTZ-3-F). К ранее исследованным образцам $\text{TiO}_2\text{:Hf}$ и $\text{TiO}_2\text{:Zr}$, материал sTZ-3-F представлен наноструктурированными микротрубками длиной от нескольких десятков до сотен микрометров, с внешним диаметром 3–5 мкм. Наночастицы, из которых сконструированы трубки, имеют размер 9–16 нм. Картирование элементов методом ЭДС показывает, что цирконий и фтор распределены в образце равномерно. Образец sTZ-3-F при плотностях тока между 33,5 и 1675 мА/г демонстрирует большие значения электрохимической емкости по натрию. Такое поведение содопированного цирконием и фтором апатаза объясняется улучшенным транспортом носителей заряда. Вместе с тем, при максимальной в данной работе плотности тока (3350 мА/г), показатели материалов совпадают. Это говорит о достижении предела в улучшении транспортных свойств TiO_2 данным способом. Последующее циклирование с поэтапным возвратом к низкой плотности тока ведет к постепенному увеличению удельной емкости материалов, при этом разница в их поведении остается прежней. На 73 цикле обратимая емкость электрода sTZ-3-F равна примерно 171 мА·ч/г при плотности тока 33,5 мА/г, что почти в полтора раза выше, чем для sTZ-1 (122 мА·ч/г).

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

В конце диссертационной работы представлены: Список цитируемой научной литературы и Благодарности.

Научная новизна и практическая значимость работы обусловлена выводами и обобщениями, сделанными в ходе выполнения исследований, которые имеют теоретическую значимость и методологическую ценность для дальнейшей работы в области создания новых материалов для ЛИА и НИА, в том числе с расширенными возможностями эксплуатации. Разработанные условия синтеза наноструктурированного диоксида титана темплатным золь-гель методом позволяют проводить целенаправленную модификацию путем допирования ионами металлов (цирконий и гафний) и неметаллов (фтор) с целью улучшения функциональных свойств как материала анода для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для создания «Цифрового паспорта материала» для конкретно полученных и детально исследованных веществ в данной работе. Отметим, «Цифровой паспорт материала» это набор данных о материале, гарантирующий его точное воспроизведение и достаточный для его применения в разработке изделий, что сокращает количество ошибок, экспериментов, концептов, опытных образцов, затраты и сроки на всех этапах вплоть до окончательного создания объекта. Все требуемые технологические и физико-химические результаты для создания «Цифрового паспорта материала» для полученных и исследованных авторских материалов в полной мере отражены в диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность полученных результатов диссертационной работы обусловлена корректно поставленной целью исследования и решением задач для достижения этой цели, применением широкого спектра взаимодополняемых физико-химических методов исследования, использованием аттестованных высокотехнологичных измерительных приборов, большим объемом экспериментальных данных, воспроизводимостью и отсутствием противоречий при сопоставлении и объяснении полученных в работе результатов.

В качестве замечаний к диссертационной работе можно отметить следующее:

1) В разделе, посвященном диоксиду титана, допированному гафнием, приводятся результаты электрохимических исследований материалов с атомным соотношением Hf/Ti равным 0,03 (sTH-2), 0,05 (sTH-3) и 0,1 (sTH-4). Однако в работе не приводятся данные о фазовом составе материала с предельным в изучаемом ряду содержанием гафния (sTH-4), в отличие от двух других образцов – sTH-2 и sTH-3.

2) Для допированного совместно цирконием и фтором анатаза автор приводит результаты электрохимических испытаний в натриевых ячейках. При этом механизм взаимодействия (Zr, F)-допированного анатаза с натрием автором не исследовался. Анализ фазового состава материала после циклирования мог бы подтвердить одну из точек зрения по этому вопросу, которые приведены в литературном обзоре диссертации.

3) В диссертационной работе, к сожалению, не предложены перспективы дальнейшей разработки настоящей темы исследования, что было бы полезно и интересно со точки зрения фундаментальных представлений и практических приложений.

4) Возникает вопрос по поводу временного разрыва между защитой диссертационной работы (2026 год) и последними публикациями результатов исследований (статья 2016 год, материалы конференции 2022 год).

Указанные вопросы и замечания имеют уточняющий характер. Они не имеют принципиального значения, не влияют на конечные результаты и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Исследования, проведенные Соколовым А.А. в рамках диссертационной работы, выполнены на высоком научном уровне с использованием современного оборудования и методов. В диссертации содержится обширный литературный обзор, детально расписанная экспериментальная часть, представлены и проанализированы результаты комплексного исследования, а также грамотно сформулированные выводы. Полученные результаты опубликованы автором в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Sciences и/или Scopus, а также прошли апробацию на ряде российских и международных конференций.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Соколова Александра Александровича представляет собой законченное научное исследование и содержит важные научные результаты в области разработки условий получения наноматериалов на основе диоксида титана темплатным золь-гель синтезом, которые и обосновывают направленную модификацию таких материалов за счёт допирования металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор) для улучшения функциональных свойств как анодов литий- так и натрий-ионных электрохимических источников тока.

Автореферат, 9 статей автора по тематике научного исследования, опубликованные в рекомендованных ВАК изданиях и результаты работы, доложенные и обсужденные на 24 отечественных и международных конференциях полно и достоверно, отражают актуальность, научную новизну и содержание диссертации.

По актуальности, научной новизне, объему, качеству приведённых исследований и практической значимости диссертационная работа Соколова Александра Александровича «Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов» полностью соответствует п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции). На основании вышеизложенного

