

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертацию Соколова Александра Александровича

«Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

В связи с распространением различных видов портативной электроники и появлением электромобилей, разработка электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов является **актуальной** задачей. В связи с ограниченностью доступных природных запасов лития в настоящее время активно развиваются альтернативные литиевым направления электроаккумулирующих систем, таких как натрий-ионные аккумуляторы, не имеющие ограничений природной сырьевой базы. В обосновании актуальности выбранного диссертационного исследования совершенно справедливо отмечается неоспоримое преимущество анодов литий- и натрий-ионных электроаккумулирующих систем на основе интеркалированных ионами лития и натрия оксидов титана перед традиционными графитовыми анодами в плане применимости повышенных токов заряда-разряда в силу отсутствия SEI на поверхности таких анодов. Также преимуществом является возможность заряда при пониженных температурах в силу отсутствия опасности смещения потенциала анода в область выделения металлического лития или натрия с образованием дендритов, приводящих к короткому замыканию электродов внутри аккумулятора. Этому способствует повышенный рабочий потенциал титанатного анода и его пониженное сопротивление, что является фактором сниженной поляризации электрода при высоких токах.

Диссертационная работа Соколова А.А. посвящена исследованию в качестве анодного материала литий- и натрий-ионных аккумуляторов диоксида титана в кристаллической модификации анатаз. При схожих рабочих потенциалах с широко известным анодным материалом на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, к преимуществам TiO_2 следует отнести низкую стоимость и значительно более высокую электрохимическую емкость (335 мА·ч/г). Вместе с тем, TiO_2 , являясь широкозонным полупроводником, обладает низкой электронной проводимостью. Улучшение электронных свойств диоксида титана в результате уменьшения ширины запрещенной зоны за счет в том числе и совместного допирования металлами и неметаллами являлось целью рассматриваемой диссертационной работы.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертация изложена на 143 страницах, включая 17 таблиц и 52 рисунка, и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, содержащего 184 источника.

Введение включает обоснование актуальности научной работы, анализ степени разработанности темы, формулировку ее цели и задач, научную новизну и практическая значимость диссертации, изложение основных положений, выносимых на защиту. Кроме того, в нем приведены сведения об апробации результатов, структуре и объеме диссертационной работы, а также указан личный вклад автора.

В первой главе представлен литературный обзор, 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.

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

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.

В Заключении сформулированы основные результаты, выводы и перспективы дальнейшей разработки темы.

Текст диссертации написан грамотным научным языком, имеет последовательную логичную структуру изложения.

Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы достаточно широко освещены в печати и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Основное содержание работы представлено в 33 публикациях, в том числе 9 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 24 материалах конференций.

Научная новизна исследования

Методом темплатного золь-гель синтеза получен ряд наноразмерных материалов, в том числе с иерархической архитектурой, на основе TiO_2 в модификации анатаза, содержащего примеси гафния, циркония, и фтора. 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 $\text{M}/\text{Ti} = 0,05$ (в величинах атомного соотношения примесного металла к титану). Дальнейший рост доли Hf и Zr приводит к появлению примесных фаз HfTiO_4 и ZrTiO_4 . 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 обозначенных допантов (вид и содержание) на электрохимическое поведение. Разработан уникальный способ получения анодных материалов на основе 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.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

В ходе выполнения диссертационной работы сделаны выводы и обобщения, имеющие теоретическую значимость и методологическую ценность для дальнейшей работы в направлении создания литий- и натрий-ионных аккумуляторов нового поколения с расширенными эксплуатационными возможностями. Разработанные условия получения наноматериалов на основе диоксида титана темплатным золь-гель синтезом обосновывают направленную модификацию таких материалов за счёт допирования металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор) для

улучшения функциональных свойств как анодов литий- и натрий-ионных электрохимических источников тока.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений

Достоверность представленных результатов подтверждена их воспроизводимостью, использованием взаимодополняемых независимых физико-химических методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, согласованием с основополагающими теоретическими представлениями.

Замечания по диссертационной работе

1. В обосновании актуальности темы диссертационной работы содержится ряд неоднозначных тезисов. В частности, в качестве преимущества предлагаемых в диссертации анодных материалов на основе интеркаляционных соединений диоксида титана ионами лития и натрия упоминается повышенный в сравнении с традиционными анодами на основе графита рабочий потенциал, который не приводит к восстановлению компонентов электролита и формированию SEI на поверхности анода. Отчасти это положительный аспект, поскольку позволяет снизить сопротивление анода и повысить ток заряда и разряда, что потенциально повышает мощность аккумуляторов с анодом на основе оксидов титана. Однако хорошо известно, что SEI является важнейшим фактором стабильности анода, препятствующим дальнейшему протеканию необратимых реакций с участием электролита. Именно отсутствием полноценного SEI на поверхности анода на основе оксидов титана обусловлено повышенное газовыделение в аккумуляторах с таким анодом в течение всего срока работы этих аккумуляторов. Газовыделение

- в аккумуляторах с анодом на основе графита тоже имеет место, однако оно ограничено первыми формировочными циклами и связано как раз с образованием SEI, по завершении которого газовыделение прекращается.
2. На Рис. 3.28 диссертации, а также Рис. 11 автореферата представлены данные спектроскопии электрохимического импеданса электродов на основе исследуемых материалов и результатов их анализа (предлагаемая электрическая эквивалентная схема (ЭЭС) и рассчитанные в соответствии с ней спектры импеданса). По общему виду ЭЭС и получаемым с ее помощью спектрам можно отметить частичное соответствие используемой модели данным эксперимента. При анализе остался неучтенным вклад диффузии ионов лития в общий отклик системы. Такой учет мог быть сделан путем включения в состав схемы диффузионного импеданса Варбурга с дополнительно соединенными с ним в параллель емкостью и сопротивлением, что представляется оправданным при рассмотрении формы низкочастотных участков импедансных спектров. Такое моделирование позволило бы извлечь дополнительную ценную информацию из данных импедансной спектроскопии, в частности, коэффициент диффузии ионов лития. При этом следовало бы также использовать модифицированную формулу Варбурга для расчета коэффициента диффузии, которая учитывает истинную зависимость потенциала электрода от концентрации ионов лития, полученную экспериментально и определяемую активностью ионов лития в твердом теле, отличающейся от предполагаемой уравнением Нернста.
3. На стр. 112-115 диссертации и стр. 16-17 автореферата представлены результаты анализа данных циклической вольтамперометрии электродов на основе рассматриваемых материалов, полученных в серии скоростей развертки электродного потенциала. При этом были рассчитаны и проанализированы коэффициенты диффузии ионов лития в материалах. Обращают на себя внимание явно завышенные значения коэффициента диффузии порядка 10^{-6} - 10^{-7} см²/с. Такие значения характерны скорее для

жидких сред, чем для твердого тела, для которого вполне нормальными являются значения 10^{-10} - 10^{-12} см²/с. Вероятной причиной могут являться:

1) использование в расчетах видимой поверхности электрода вместо истинной поверхности всех содержащихся в нем частиц; 2) не использование истинной зависимости потенциала электрода от концентрации ионов лития, которая может быть получена экспериментально и отличается от предполагаемой уравнением Нернста, которая, в свою очередь, заложена в классическую форму уравнения Рэндлса-Шевчика, используемую в диссертации.

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Заключение

В целом, диссертационная работа Соколова А.А. выполнена на высоком уровне. Защищаемые результаты являются новыми, обоснованными и имеющими весомое научное и практическое значение. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами. Работа соответствует направлениям: 8 (Динамика элементарного акта при химических превращениях.), 9 (Элементарные реакции с участием активных частиц), 10 (Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции), 11 (Физико-химические основы процессов химической технологии) паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Работа отвечает требованиям пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства Российской Федерации от 20 марта 2021 г. № 426), а ее автор,

Соколов Александр Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Главный научный сотрудник Управления прикладных исследований и разработок Общества с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА», доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия)

10.02.2026г. 

Иванищев Александр Викторович

Почтовый адрес: Волгоградский пр-кт, д. 42, г. Москва, 109316

Тел. +7 (917) 987-55-77

E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Подпись главного научного сотрудника, д.х.н. Иванищева А.В. удостоверяю:

Директор по науке и образовательной деятельности Общества с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА», д.т.н.



Чудинов Е.А.

