

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, академик

25.02.26

Иванов В.К.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу Соколова Александра Александровича «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 темы исследования. Заявленная тема исследования отличается высокой научной и практической значимостью. В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) прочно вошли в наш обиход. В современных ЛИА общего назначения в качестве анодного материала используется графит или графитированный углерод. Однако эти материалы активны электрохимически при низком потенциале ($< 0,3$ В отн. Li/Li^+), что приводит к восстановлению карбонатных электролитов. Поэтому в ряде аккумуляторов используют титанат лития, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, который лишен этого недостатка и хорошо циклируется. Однако теоретическая емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляет $175 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ и существенно уступает диоксиду титана, теоретическая емкость которого почти в два раза выше - $335 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. В последние годы также ведется разработка натрий-ионных аккумуляторов (НИА), для которых оксид титана также может рассматриваться в качестве перспективного анодного материала. В представленной работе в качестве объекта исследования выбран диоксид титана со структурой анатаза, поскольку данная полиморфная фаза TiO_2 проста в получении и проявляет лучшую электрохимическую активность по сравнению с рутилом и брукитом. Однако для анатаза характерны медленный ионный транспорт и низкая электронная проводимость. В связи с этим, автором была поставлена цель разработать способы получения наноматериалов на основе диоксида титана в форме анатаза, выработать решения и пути его модификации с целью улучшения характеристик при использовании в качестве анодного материала для литий- и натрий-ионных

аккумуляторов, а также комплексное изучение физико-химических свойств синтезированных материалов.

Научная новизна. Наиболее важными из полученных соискателем результатов являются следующие: методом темплатного золь-гель синтеза получен ряд наноматериалов с иерархической микро/наноархитектурой, на основе TiO_2 в модификации анатаза, содержащего примеси гафния, циркония и фтора; изучены характеристики полученных твердых растворов замещения $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}$) во взаимосвязи с их составом, структурой, морфологией, электропроводящими свойствами; в литиевых и натриевых полуячейках; установлены закономерности влияния обозначенных допантов на электрохимическое поведение анатаза в литиевых и натриевых полуячейках; предложен уникальный способ получения анодного материала на основе TiO_2 с улучшенными мощностными характеристиками, заключающийся в совместном допировании анатаза цирконием и фтором, что приводит к ускорению диффузии лития.

Практическая значимость работы. Отдельного внимания заслуживает практическая ценность полученных соискателем результатов. Разработанные условия получения наноматериалов на основе диоксида титана темплатным золь-гель синтезом обосновывают направленную модификацию таких материалов за счёт допирования цирконием или гафнием, а также совместно цирконием и фтором для улучшения функциональных свойств как анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для разработки ЛИА и НИА нового поколения, в том числе безопасных в эксплуатации при отрицательных температурах или в условиях быстрого заряда.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературных источников. Диссертационная работа изложена на 143 страницах машинописного текста, иллюстрирована 52 рисунками и 17 таблицами. Список литературы включает 184 наименования. Работа логически выстроена, написана научным языком, иллюстративно насыщена. Все положения диссертации подкреплены ссылками на авторитетные источники.

Введение полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям. В нем обозначены актуальность и проанализирована теоретическая база исследования. Автор последовательно формулирует цель, задачи и научную новизну. Логическим завершением введения служат положения на защиту, описание апробации результатов и подтверждение авторского вклада в проведенное исследование.

Первая глава представляет собой фундаментальный обзор, в котором систематизированы сведения о принципах работы и ограничениях современных ЛИА. Автором выполнено качественное сопоставление характеристик перспективных анодных материалов, включая анатаз и рутил, с подробным рассмотрением эффектов от допирования различными примесями. Важной частью главы является аналитический обзор текущего состояния применимости анатаза в натрий-ионных аккумуляторах, что подчеркивает актуальность выбранного соискателем направления и высокий уровень проработки литературных данных. Обзор представляется достаточно полным и грамотным, что говорит о том, что автор хорошо разбирается в материале.

Во второй главе диссертации приведено детальное описание экспериментальной базы, включая характеристики использованных реактивов и современного аналитического оборудования. Автором подробно изложена методика золь-гель синтеза образцов анатаза, допированного гафнием и цирконием, а также допированного совместно цирконием и фтором. Использование темплатного метода в сочетании с золь-гель технологией свидетельствует о выверенном подходе к получению материалов с заданными свойствами. Применение комплекса современных физико-химических методов исследования подтверждает достоверность полученных в работе данных.

Третья глава посвящена материаловедческой характеристике и анализу электрохимического поведения диоксида титана, модифицированного путем изовалентного катионного допирования, а также совместного катионно-анионного допирования. В разделе подробно рассматривается, как данные методы модификации влияют на физико-химические свойства анатаза, а также эффективность его работы в качестве анода для литий- и натрий-ионных электрохимических источников тока.

В заключении обоснованно сформулированы выводы по результатам, полученным в рамках выполнения диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность результатов. Выводы и положения, сформулированные в диссертации, обоснованы и подтверждены использованием дополняющих друг друга физико-химических методов анализа. Результаты, полученные в ходе научных экспериментов, хорошо согласуются с литературными данными. Автор продемонстрировал глубокое понимание исследуемой проблемы.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертации были опубликованы в 33 научных работах, из которых 9 размещены в рецензируемых российских и международных изданиях из перечня ВАК, а также включенных в Web of Sciences, Scopus и РИНЦ, и 24 в трудах конференций.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия в пунктах: 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.

В то же время при прочтении диссертационной работы возникли следующие замечания:

1. Несколько неожиданной выглядит постановка задачи, где автор приходит к заключению о том, что для улучшения характеристик наноматериалов на основе диоксида титана при использовании в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов необходимо «разработать методы синтеза допированного ионами металлов (цирконий и гафний) и неметаллов (фтор) TiO_2 со структурой анатаз наноразмерного диапазона». В обзоре рассматривалось преимущественно гетеровалентное замещение катионами металлов с меньшим зарядом, которое приводит к дополнительному внедрению лития в междоузлия. Гомовалентное замещение обычно производится для изменения размера каналов проводимости, однако степень замещения цирконием или гафнием слишком мала, а замещение кислорода на фтор приводит к формированию литиевых вакансий, что менее эффективно, по сравнению с междоузлиями. Причин для улучшения электронной проводимости тоже вроде нет.
2. Почему по данным дифракции электронов автор видит в образце $\text{TiO}_2:\text{Hf}$ линии фазы HfTiO_4 , а по данным РФА их не видно? В таблице 3.2 автор не приводит погрешностей определения параметров ячеек, что не дает убедиться в корректности вывода о росте параметров. В то же время для параметров «а» и «с» приводятся 4 значащих цифры, а для объема элементарной ячейки – шесть, что некорректно, а в данных для sT-0 содержится ошибка. Стоило бы оценить размеры частиц из уширения линий рентгенограмм.
3. Автор пишет о том, что «возвращение к низкой плотности тока (33,5 мА/г) приводит к более или менее полному восстановлению своей емкости всеми образцами... недопированный TiO_2 продемонстрировал емкость равную 91 мА·ч/г, что отвечает сохранности на уровне 43 % первоначальной зарядной емкости». Непонятно почему расчет идет от зарядной емкости? Сохранение 43% для после 138 циклов – немного.

Однако данные замечания не умаляют достоинств проведенного исследования и не снижают научной ценности и практической значимости работы.

Заключение. Учитывая вышеизложенное, диссертационная работа Соколова А.А. на тему «Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов» является завершенной научной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. В представленной работе решена важная научная задача по разработке методик синтеза наноматериалов с иерархической архитектурой, на основе TiO_2 в модификации апатаза, допированного примесями катионного и смешанного катионно-анионного типа, изучено влияние степени допирования на физико-химические свойства материалов, включая электрохимические показатели в ЛИА и НИА. Диссертация по своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, их научной и практической значимости удовлетворяет всем требованиям, установленным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в действующей редакции), а её автор, Соколов Александр Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Заведующий лабораторией ионики функциональных материалов, академик, доктор химических наук (02.00.01 (1.4.1) – Неорганическая химия), профессор



Ярославцев Андрей Борисович

25.02.2026 г.

Даю согласие на обработку персональных данных и размещение отзыва на сайте Института химии ДВО РАН и ВАК.

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Индекс, почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский просп., 31

Телефон: +7 (495) 952-07-87

Электронная почта: info@igic.ras.ru

