

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.145.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 9 апреля 2026 г. протокол № 2

о присуждении Соколову Александру Александровичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация Соколова А.А. «Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 29 января 2026 года (протокол № 1) диссертационным советом 24.1.145.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации), 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 561/нк от 03 июня 2021г.

Соискатель Соколов Александр Александрович, 22.01.1990 г. рождения, гражданин России, в 2013 г. окончил «Дальневосточный федеральный университет» по направлению подготовки «Кораблестроение, океанотехника и системотехника объектов морской инфраструктуры» (магистратура). В 2017 г. Соколов А.А. окончил очную аспирантуру по специальности 05.08.05 - Судовые энергетические установки и их элементы (главные и вспомогательные) в ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет». В 2014 года принят на работу в Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук в должности младшего научного сотрудника. С 01 апреля по 31 сентября 2025 г. был прикреплен к Институту химии Дальневосточного отделения Российской академии наук в качестве экстерна для сдачи кандидатских экзаменов по истории и философии науки и английскому языку по специальности 1.4.4. Физическая химия (Химические науки) (приказ от 31 марта 2025 г. №41-оп). Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано 21 октября 2025 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН).

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории нестационарных поверхностных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории функциональных и электрохимически активных материалов отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук Опра Денис Павлович, заведующий лабораторией функциональных и электрохимически активных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Оппоненты:

1. ПЛОТНИКОВ Владимир Сергеевич, гражданин РФ, д.ф.-м.н. (01.04.07 (1.3.8) – Физика конденсированного состояния), профессор департамента информационных и компьютерных систем Института математики и компьютерных технологий; заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений Института наукоёмких технологий и передовых материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»;
2. ИВАНИЩЕВ Александр Викторович, гражданин РФ, д.х.н. (02.00.05 – Электрохимия), главный научный сотрудник управления прикладных исследований и разработок общества с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА» дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ФГБУН ИОНХ РАН) в своём положительном отзыве, подписанном академиком, д.х.н., профессором Андреем Борисовичем Ярославцевым, заведующим лабораторией ионики функциональных материалов ФГБУН ИОНХ РАН, и утверждённом директором ФГБУН ИОНХ РАН академиком Владимиром Константиновичем Ивановым, отметила, что «в представленной работе решена важная научная задача по разработке методик синтеза наноматериалов с иерархической архитектурой на основе TiO_2 в модификации анатаза, допированного примесями катионного и смешанного катионно-анионного типа, изучено влияние степени допирования на физико-химические свойства материалов, включая электрохимические, для литий- и натрий-ионных аккумуляторов».

В конце отзыва отмечено, что «Диссертация по своей актуальности, научному уровню, объёму 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).

По теме диссертации соискателем опубликовано 33 печатных работы, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 24 публикации материалов конференций.

Список наиболее значимых публикаций:

1. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zheleznov V.V. Characterization and electrochemical properties of nanostructured Zr-doped anatase TiO_2 tubes synthesized by sol-gel template route // Journal of Materials Science and Technology. 2017. V. 33. P. 527–534.
2. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zheleznov V.V., Opra D.P., Voit E.I., Modin E.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Effect of Hf-doping on Electrochemical Performance of Anatase TiO_2 as an Anode Material for Lithium Storage // Royal Society Open Science. 2018. V. 5. P. 171811.
3. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Ustinov A.Y., Zheleznov V.V. $\text{Zr}^{4+}/\text{F}^-$ co-doped TiO_2 (anatase) as high performance anode material for lithium-ion battery // Progress in Natural Science: Materials International. 2018. V. 28. P. 542–547.

4. Sokolov A.A., Opra D.P. Zr⁴⁺/F⁻-substituted anatase titanium dioxide with enhanced electrochemical performance // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, Saint-Petersburg, Russia, 09–13 May 2019. P. 131.
5. Sokolov A.A., Opra D.P., Podgorbunsky A.B. Electrochemical lithium storage performance of TiO₂ doped with group IV–VII elements // XXIII International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century» named after outstanding chemists L.P. Kulev and N.M. Kizhner, Tomsk, Russia, 16–19 May 2022. P. 232.

На автореферат диссертации поступило **5** отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. **Косовой Н.В.** – в.н.с. лаборатории химии твердого тела ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН;
2. д.х.н. **Бушковой О.В.** – г.н.с. и зав.лаб. перспективных функциональных материалов для химических источников тока ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН;
3. д.ф.-м.н., профессора **Шаркеева Ю.П.** – г.н.с. и зав.лаб. физики наноструктурных биокomпозитов ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина СО РАН;
4. д.х.н. **Полякова Е.В.** – г.н.с. и зав.лаб. физико-химических методов анализа ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук;
5. д.т.н. **Чернявского А.С.** – в.н.с. лаборатории новых технологий металлических и керамических материалов, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН).

Все отзывы положительные. В них отмечены актуальность, оригинальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н. **Косовой Н.В.** отмечено, что «Защищаемые положения являются новыми, обоснованными и имеющими научное и практическое значение». В отзыве д.х.н. **Бушковой О.В.** указано, что «Практическая значимость заключается в получении нового электроактивного материала, обладающего экологичностью, безопасностью и низкой себестоимостью благодаря простоте и технологичности процесса получения». В отзыве д.ф.-м.н. профессора **Шаркеева Ю.П.** отмечено, что «диссертационная работа...является актуальной, обладает научной и практической значимостью». В отзыве д.х.н., **Полякова Е.В.** отмечено, что «Соколов А.А. показал возможность применения синтезированных материалов в качестве активной составляющей для отрицательного электрода литий-, и натрий-ионных электрохимических источников тока, что доказывает несомненную практическую значимость выполненной работы». В отзыве д.т.н. **Чернявского А.С.** указано, что «Актуальность, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований сомнений не вызывает».

В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и вопросы.

В отзыве д.х.н. Косовой Н.В.: «1. Допирование TiO₂ гафнием и цирконием проводили с использованием ZrOCl₂·8H₂O и HfOCl₂·8H₂O. А при синтезе TiO₂, совместно допированного цирконием и фтором, добавляли (NH₄)₂ZrF₆ в определенном количестве, чтобы обеспечить атомное соотношение Zr/Ti, равное 0,03. Соотношение Zr/F в (NH₄)₂ZrF₆ 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?». В отзыве д.х.н. Бушковой О.В.: «1. Чем обусловлены довольно значительные необратимые потери ёмкости исследуемых материалов в литиевых системах в первом цикле, существенно превышающие допустимый предел 15%? Интеркаляция лития в TiO_2 протекает при потенциалах (отн. Li^0/Li^+), намного превышающих типичные значения для процессов электровосстановления карбонатных электролитов с солями LiPF_6 или LiBF_4 (около 0,8 В). Какие ещё процессы можно предположить? 2. Форма разрядных кривых электрода на основе модифицированного TiO_2 , полученных в макетах анодного полуэлемента натрий-ионных аккумуляторов, не является оптимальной, а средний разрядный потенциал достаточно высокий. Какой из катодных материалов НИА, на Ваш взгляд, можно было бы использовать в паре с модифицированным TiO_2 ? Были ли попытки сборки и тестирования макетов полного натрий-ионного аккумулятора?». В отзыве д.ф.-м.н., профессора Шаркеева Ю.П.: «1. Таблица 6, стр. 12. Нет достаточного описания в заголовке таблицы и в тексте автореферата. Так, не ясно, что приведено в первом столбце? По-видимому, отношение концентраций циркония и титана. И второе. Отношение каких концентраций, массовых или атомных? 2. Результаты работы направлены на практические применения. Следовало бы в автореферате и в диссертации в завершающей части после выводов привести рекомендации по практическому применению полученных результатов». В отзыве д.х.н. Полякова Е.В.: «1. Рисунок 146 автореферата показывает результаты циклической вольтамперометрии (ЦВА) с участием натриевых полужеек с электродом из анатаза, со-допированного цирконием и фтором. Автор отмечает отличия последующих катодных участков от первого участка на ЦВА: смещение пика в интервале между ~1,4 и 0,6 В в область меньших потенциалов, исчезновение максимума при ~0,45 В, максимальный ток катодного пика уменьшается. С увеличением числа циклов поляризации растёт анодный и катодный ток. С какими электрохимическими реакциями автор связывает описанные эффекты, возможно ли их возникновение при дальнейшем циклировании? 2. В тексте автореферата встречаются немногие опечатки». В отзыве д.т.н. Чернявского А.С.: «1. Используемая в работе маркировка образцов не отражает их состав. 2. Пункт 4 в разделе «Научная новизна» более подходит для раздела «Практическая значимость».

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области разработки и комплексного исследования материалов, перспективных к применению в электрохимических источниках тока, имеют публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну представленных на защиту результатов, их научную и практическую значимость, обоснованность и достоверность сделанных выводов.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук является современным научным центром, в котором разрабатываются новые катодные и анодные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов на основе сложных фосфатов лития (натрия) – железа и титаната лития (натрия), в том числе допированных различными переходными металлами и с углеродным покрытием.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** основы темплатного золь-гель синтеза наноматериалов с иерархической микро/наноархитектурой на основе оксида титана(IV) в структурной модификации анатаза, допированного примесями катионного и смешанного катионно-анионного типа;
- **установлено** влияние природы допанта на физико-химические свойства получаемых веществ. Выявлено, что существенное различие ионных радиусов Ti^{4+} и ионов допантов в структуре анатаза вызывает деформацию его кристаллической решетки. Зафиксировано, что допирование анатаза фтором ведет к улучшению электронных свойств, а также стабилизации модификации анатаза и предотвращению ее превращения в рутил при термообработке.
- **изучены** электрохимические свойства полученных материалов на основе TiO_2 в фазе анатаза в качестве анодных для литий-ионных аккумуляторов. Показано, что изовалентное допирование анатаза гафнием, цирконием и содопирование цирконий-содержащей производной TiO_2 фтором обеспечивает увеличение удельной емкости.
- **установлено**, что увеличение удельной емкости допированного цирконием и фтором TiO_2 обусловлено повышением коэффициента диффузии ионов Li^+ , а также увеличением электронной проводимости.
- теоретически **обоснована** и экспериментально подтверждена целесообразность использования синтезированного допированного цирконием и фтором TiO_2 в качестве активной составляющей для отрицательного электрода натрий-ионных электрохимических источников тока.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе выполнения настоящего исследования сделаны выводы и обобщения, имеющие теоретическую значимость и методологическую ценность для дальнейшей работы в направлении создания литий- и натрий-ионных аккумуляторов нового поколения, в том числе с расширенными эксплуатационными возможностями.

Разработанные условия получения наноматериалов на основе диоксида титана темплатным золь-гель синтезом обеспечивают направленную модификацию таких материалов за счёт допирования металлами (цирконий и гафний) и неметаллами (фтор) для улучшения функциональных свойств анодов литий- и натрий-ионных электрохимических источников тока. Разработка новых материалов для электрохимических систем накопления энергии способствует решению народнохозяйственных задач по созданию отечественных аналогов систем хранения энергии.

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

Личный вклад автора заключается в самостоятельном анализе литературных данных по теме диссертационной работы, планировании и проведении основных экспериментов (включая участие в синтезе материалов, изготовление электродов, сборку лабораторных электрохимических ячеек, осуществление электрохимических исследований методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда/разряда и электрохимической импедансной спектроскопии). Часть экспериментальных исследований выполнена сотрудниками Института химии ДВО РАН. Эксперименты по просвечивающей электронной

микроскопии, в том числе высокого разрешения, проводились в ЦКП «Дальневосточный центр электронной микроскопии» в ННЦМБ ДВО РАН (г. Владивосток) и лаборатории электронной микроскопии НИЦ "Курчатовский институт" (г. Москва). Обработка и анализ полученных результатов, их интерпретация, написание научных статей по полученным материалам выполнялись при непосредственном участии автора диссертационной работы, который лично представлял результаты в форме докладов в устном и стендовом формате на профильных мероприятиях.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Соколов А.А. дал исчерпывающие ответы.

На заседании 09 апреля 2026 г. диссертационный совет принял решение присудить Соколову А.А. учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе «Новые электродные материалы на основе диоксида титана для литий- и натрий-ионных аккумуляторов» актуальной задачи фундаментального и прикладного значения, связанной с разработкой уникального способа получения материалов на основе диоксида титана с улучшенными мощностными характеристиками для использования в качестве анодных материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов нового поколения, что отвечает Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.1.145.01 в количестве 17 человек, из них 16 докторов наук, в том числе 12 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 4 доктора наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени - 17, «против» - 0, «недействительных бюллетеней» - 0.

Председатель диссертационного совета
24.1.145.01 академик РАН



Сергиенко Валентин Иванович

Учёный секретарь диссертационного
совета, к.х.н.



Бровкина Ольга Владимировна

10 апреля 2026 г.