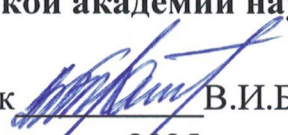


УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН «Федеральный
исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К.
Борескова
Сибирского отделения

Российской академии наук»

академик  В.И.Бухтияров

29 апреля 2025 года



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К.
Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
на диссертационную работу ВОРФОЛОМЕЕВОЙ Анны Андреевны
**МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С
ФОСФОРОМ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность исследования

Актуальность диссертационной работы Ворфоломеевой Анны Андреевны обусловлена необходимостью разработки новых эффективных устройств для накопления и хранения энергии из возобновляемых источников (ветровых, солнечных, приливных электростанций), транспортных систем. В качестве объектов исследования были выбраны гибридные материалы на основе аллотропных модификаций фосфора и однослойных углеродных нанотрубок, перспективные для использования в литий-ионных аккумуляторах.

Целью данной работы является разработка метода синтеза гибридных материалов на основе фосфора и однослойных углеродных нанотрубок и установление взаимосвязей между параметрами стадий получения, составом, строением материала и его электрохимическими характеристиками в литий-

ионных аккумуляторов (ЛИА). Данные системы представляются весьма перспективными в силу объединения преимуществ красного фосфора, характеризующегося высокой теоретической емкостью 2596 мАч/г для запасаения энергии за счет участия в электрохимических реакциях, и уникальных свойств углеродных нанотрубок (в частности, однослойных, ОУНТ), обеспечивающих возможности распределения активного компонента во внутренних и межтрубочных каналах. При этом ОУНТ обладают высокой электропроводностью, прочностью и относительно высокой химической стойкостью.

Научная новизна

В работе получен ряд новых результатов, которые органично связаны с поставленными задачами исследования. В частности получены новые данные в таких областях, касающихся:

1. Модификации ОУНТ обработкой горячими минеральными кислотами с целью их укорочения, разбиения пучков и создания дефектов в боковых стенках для оптимизации введения процесса фосфора во внутренние каналы нанотрубок.
2. Разработки и оптимизации параметров получения гибридных материалов на основе ОУНТ методом испарения-конденсации различных модификаций фосфора.
3. Поиска оптимальных подходов очистки получающихся гибридов от поверхностных отложений соединений фосфора
4. Исследования влияния параметров получения и очистки гибридных материалов на их состав, строение и электрохимические свойства в ЛИА;
5. Исследования влияния модификации ОУНТ на состав, строение и взаимодействия между компонентами в гибридных материалах с фосфором, а также исследование взаимодействий с литием в разрабатываемых гибридах с конечной целью повышения ёмкости литий-ионных аккумуляторов на их основе.

Теоретическая и практическая значимость и рекомендации по использованию результатов и выводов

В работе разработаны научные подходы к созданию фосфор-заполненных ОУНТ с высокой степенью заполнения (>10 ат%). Их использование позволяет получать литий-ионные аккумуляторы с достаточно высокой емкостью 1545 и 1006 мАч/г (в пересчете на массу фосфора) при плотностях тока 0,1 и 5 А/г, соответственно, с сохранением высокой ёмкости в течение более 1000 циклов зарядки-разрядки при высокой плотности тока. Это

является одним из лучших показателей среди известных подобных гибридных материалов. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для диагностики гибридных материалов на основе ОУНТ, модифицированных фосфором. Результаты диссертации должны быть доведены до организаций, разрабатывающих литий-ионные источники аккумуляторы для специализированной техники.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, поскольку все основные выводы подтверждаются данными широкого набора независимых физических методов. По теме работы опубликовано 5 статей в зарубежных рецензируемых журналах: 15 тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и Перечень научных рецензируемых журналов формируемых Высшей аттестационной комиссией при Минобрнауки РФ.

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 157 страницах, она состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка используемых сокращений и списка литературы, включающего 215 источников. Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, формулируются цель и задачи исследования. Работа содержит 66 рисунков и 8 таблиц.

Первая глава посвящена обзору литературы по тематике исследования, в котором кратко приведены сведения о строении и свойствах УНТ и аллотропных соединений фосфора, подходах по заполнению каналов УНТ различными веществами и в частности элементарным фосфором. Представлены сведения об устройстве, принципах работы ЛИА, основных параметрах, определяющих эффективность их работ, и возможностях использования в них соединений фосфора и УНТ.

Во второй главе приводятся сведения о реактивах, материалах, процедурах их предподготовки, методиках введения фосфора в ОУНТ и методах очистки получаемых гибридов от поверхностных соединений фосфора. Кратко приводятся сведения о возможностях широкого набора использованных в работе физических методов исследования (таких как ПЭМ ВР в сочетании с ЭДС, КРС, ИКС, РФЭС и NEXAFS) и программ квантово-химических расчетов. Отдельный раздел посвящен описанию приготовления электрохимических ячеек и исследованию их свойств.

Третья глава, состоящая из двух больших разделов, описывает исследования, связанные с приготовлением и охарактеризованием гибридных материалов на основе ОУНТ и аллотропных модификаций фосфора, а также изучением их электрохимических свойств. Было бы целесообразно вынести исследования электрохимических свойств в отдельную главу. В конце работы приводится список цитированной литературы.

Практически все поставленные задачи были решены. Были разработаны методики заполнения ОУНТ фосфором методом испарения-конденсации, показано влияние прекурсора, температуры процесса, а также формы реактора на степень заполнения ОУНТ. Отработана эффективная методика очистки промежуточных продуктов, позволяющая селективно удалять фосфор, осаждающийся на поверхности ОУНТ с сохранением фосфора в каналах УНТ. Было показано, что фосфор внутри нанотрубок формирует цепочечные структуры, подобные волокнистому красному фосфору. Установлено, что внедрение фосфора во внутренние каналы ОУНТ приводит к допированию р-типа, связанного с переносом электронной плотности с углеродной оболочки на внутренний фосфор. Важным результатом является достижение высокой удельной емкости полученных полужеек 609 мАч/г (1545 мАч/г в расчете на массу фосфора в образце) при плотности тока 0.1 А/г, что в 2.5 раза выше экспериментально полученных значений емкости исходных ОУНТ и красного фосфора в литий-ионном аккумуляторе. На основании полученных результатов формулируются выводы, которые хорошо обоснованы и находятся в согласии с поставленными задачами.

Замечания по диссертации

Работа написана хорошим языком, содержит небольшое количество опечаток. Вместе с тем по работе может быть сделано несколько замечаний:

1. В работе не представлено распределение ОУНТ по диаметру при наличии исчерпывающего количества снимков ПЭВ ВР. При этом лишь указывается, что «использовались коммерческие ОУНТ TuballTM, произведенные компанией OCSiAl с указанием, что средний диаметр нанотрубок составляет 1.6–2.9 нм». По видимому, здесь все-таки имелось в виду распределение по диаметру в этом диапазоне, тем более, что в статье сотрудников OCSiAl в качестве среднего диаметра указывается $d=1.64$ нм. Оценка объемов микропор была приведена только для двух типов использованных нанотрубок ОУНТ и hОУНТ. При этом было бы целесообразно сопоставить заполнения внутреннего объема микропор с объемом фосфорных цепочек с учетом распределения ОУНТ по диаметру по крайней мере с использованием

данных OCSiAl (см. M.Predtechenskiy et al., Carbon trends, 2 (2022) 100175, <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100175>).

2. На стр.59-62 обсуждаются данные ПЭМ заполненных фосфором нанотрубок и результаты моделирования числа цепочек атомов фосфора различного строения внутри нанотрубок с различными диаметрами. Приведенные материалы не позволяют понять методологию дискриминации изображений, относимых к трем- четырем цепочкам, поскольку на снимках реально наблюдаются лишь 2D проекции определенных структур. Не ясно, проводилось ли изменение положения образца во время съёмки заполненных нанотрубок, что могло бы дать дополнительную информацию о пространственной упаковке фосфорных цепочек внутри нанотрубок. Например, при моделировании (см. рис. 13) внутри трубки размещено 7 цепочек, которые дают три упорядоченные 2D проекции. В то время как на снимке рис. 12к явно наблюдается четыре упорядоченные цепочки. Если принять, что это действительно соответствует только четырём цепочкам, как это указано в Таблице 2, то получается, что в трубке образовалась плоская лента из четырёх цепочек (2D), что противоречит результатам моделирования, которое свидетельствует о формировании 3D пучков из фосфорных цепочек.

3. В Таблице 4 приведены диаметры двух типов исходных нанотрубок и заполненных фосфором, рассчитанные с использованием значений колебаний дыхательных мод. Расчёт диаметров ОУНТ с введенными в них цепочками фосфора, рассчитывали по формуле для индивидуальных нанотрубок, что по-видимому некорректно. Подобные эффекта были рассмотрены, например, рассмотрены в работе M.V. Kharlamova et al., Characterization of the Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with an Electron Donor—Rubidium Iodide: Multifrequency Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies, Phys. Status Solidi B 2019, 1900209, <https://doi.org/10.1002/pssb.201900209>. В данной статье в частности отмечено, что сдвиги дыхательных мод спектров КР металлических ОУНТ, вызванные легированием, имеют механизм, согласующийся с наличием аномалии Кона в фононной дисперсии чистых металлических ОУНТ, что снижает частоту LO-моды. Аномалия Кона возникает из-за усиленной электрон-фононной связи LO-фонона с электронами вблизи точки Ферми. Этот механизм связи, а следовательно, и перенормированная частота и ширина линии LO-моды чувствительны к положению уровня Ферми ОУНТ, который смещается в результате легирования. Ожидается, что легирование ОУНТ как n-типа, так и p-типа ослабит электрон-фононную связь, что приведет к смещению GBWF-моды и уменьшению ее ширины линии.

4. В работе практически не обсуждается и не исследована структура литированных образцов полученных гибридов. Поглощение атомов лития во внутренних каналах гибридов на основе ОУНТ и фосфора должно приводить к увеличению объема интеркалята. При этом, по-видимому, внутренний объем нанотрубок должен ограничивать возможности образования фосфида лития Li_3P . Было бы целесообразно провести анализ возможностей формирования различных фосфидов лития (LiP_7 , LiP_5 , Li_3P_7 , Li_3P) внутри каналов ОУНТ в зависимости от степени их заполнения и морфологии фосфорных структур в зависимости от диаметра нанотрубок. Вероятно, это позволило бы объяснить достигнутый уровень удельной емкости гибридов (1545 мАч/г в расчете на массу фосфора в образце по сравнению с теоретически ожидаемой 2596 мАч/г (при образовании соединений Li_3P)).

Высказанные замечания не имеют принципиального значения и не затрагивают ее сущности работы. Достоверность результатов, полученных с использованием различных физико-химических методов и экспериментальных методик, а также потенциальная практическая значимость работы не вызывают сомнений. В целом работа вызывает очень хорошее впечатление. По результатам работы опубликовано 5 статей в высокорейтинговых журналах, цитируемых в WoS и Scopus, работа также апробирована в виде 15 докладов на международных и отечественных научных конференциях.

Заключение

Актуальность и новизна полученных результатов, высокий научный уровень работы и практическая значимость полученных данных позволяют сделать заключение о том, что диссертация Ворфоломеевой Анны Андреевны МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ФОСФОРОМ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ является законченным научным исследованием. Диссертационная работа Ворфоломеевой Анны Андреевны соответствует всем критериям (в том числе п.9), установленным Положением о присуждении учёных степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, в текущей редакции), а сам диссертант, несомненно, заслуживает присвоения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены на семинаре отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный

исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук», протокол № 3 от 28 апреля 2025 г.

Ведущий научный сотрудник

Института катализа СО РАН,

К.х.н. (специальность 02 00 15 Кинетика и катализ)

Ведущий научный сотрудник

(специальность – 1.4.4 физическая химия)

Канд. хим. наук



Кузнецов Владимир Львович

«Подпись к.х.н. В.Л. Кузнецова заверяю»

И.о. Учёного секретаря ИК СО РАН.

Канд. хим. наук



Казаков Максим Олегович



630090, г. Новосибирск,

ева 5. «Федеральный

исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук (ИК СО РАН)

Тел. 8 (383) 3269646, e-mail: kuznet@catalysis.ru

