

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Ворфоломеевой Анны Андреевны

«Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа А.А. Ворфоломеевой посвящена синтезу и исследованию физико-химических и электрохимических свойств новых высокоёмких материалов на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с фосфором для отрицательного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора. Литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее место среди источников тока для мобильных устройств. Разработка литий-ионных аккумуляторов с повышенными значениями энергоёмкости для использования в электротранспорте, интеллектуальных электросетях, микроминиатюрных электронных устройствах промышленного, медицинского, специального и потребительского назначения является приоритетной научной задачей. Удельная энергоёмкость аккумуляторов зависит от удельной ёмкости и стабильности функциональных электродных материалов, поэтому поиск новых высокоёмких анодных материалов, стабильных при циклировании является **актуальной** задачей.

Выбор объектов для исследования следует признать вполне обоснованным. Наиболее популярным анодным материалом литий-ионных аккумуляторов является графит, теоретическая удельная ёмкость которого при обратимой интеркаляции лития составляет 372 мАч/г. Фосфор способен образовывать соединение с литием состава Li_3P , что соответствует обратимой ёмкости 2593 мАч/г. Таким образом, гибридные материалы на основе фосфора и углерода представляют интерес как более высокоёмкие анодные материалы литий-ионных аккумуляторов.

Диссертационная работа А.А. Ворфоломеевой выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Для решения поставленных задач диссертантом были использованы разнообразные современные методы физико-химического и электрохимического исследования (растровая электронная микроскопия, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в темном поле на больших углах, термогравиметрический анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинированного рассеивания света, исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения, хроноамперометрия, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса), что обеспечивает

высокую **надежность** полученных экспериментальных результатов. Согласованность полученных результатов с сопоставимыми литературными данными подтверждает **достоверность** полученных результатов.

К наиболее интересным новым результатам работы А.А. Ворфоломеевой, по мнению оппонента, относятся следующие:

1. Определены оптимальные параметры синтеза методом испарения-конденсации красного фосфора для получения гибридного материала на основе ОУНТ с высокой степенью (9 ат.%) заполнения фосфором, который был классифицирован как волокнистый фосфор.

2. Повышение степени заполнения ОУНТ фосфором (18 ат. %) достигается после ультразвуковой обработки ОУНТ, которая приводит к уменьшению их длины.

3. Установлено, что удельная емкость гибридных материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок и фосфора при обратимом внедрении лития зависит от степени заполнения ОУНТ фосфором и при максимальном заполнении обратимая емкость составляет около 950 мАч/г, что в 2.5 раза превышает удельную емкость графита.

Научная значимость и новизна диссертационной работы А.А. Ворфоломеевой определяется именно этими основными экспериментальными результатами.

Практическая значимость диссертации А.А. Ворфоломеевой заключается в возможности масштабирования метода синтеза гибридных материалов на основе коммерческих ОУНТ и красного фосфора, предназначенных для анодов литий-ионных аккумуляторов.

Структура диссертации А.А. Ворфоломеевой традиционна. Диссертационная работа изложена на 157 страницах, содержит 66 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 209 наименования.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, определены цель и основные задачи исследования.

В главе 1 (литературном обзоре) приведено описание строения и свойств углеродных нанотрубок, аллотропных модификаций фосфора. Приведено подробное описание различных методов заполнения однослойных углеродных нанотрубок, включая заполнение из газовой фазы, из жидкой фазы и из расплавов, обсуждаются их преимущества и недостатки. Дан подробный анализ материалов на основе фосфора и углеродных нанотрубок, в том числе, зависимость структуры от диаметра углеродных нанотрубок, а также достигнутые экспериментально степени заполнения углеродных нанотрубок. В заключительных разделах литературного обзора обсуждается

применимость материалов на основе углеродных нанотрубок в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов.

В главе 2 описаны методы и условия синтеза материалов на основе одностенных углеродных нанотрубок, методы исследования химического состава, морфологии, структуры, методы исследования электрохимических характеристик.

В главе 3 представлены основные экспериментальные данные, обсуждение полученных результатов и сравнение их с литературными данными. В данной главе подробно рассмотрено влияние температуры синтеза на заполнение ОУНТ фосфором, методы увеличения степени заполнения ОУНТ фосфором, подтверждение заполнения ОУНТ фосфором, выявление взаимодействия между фосфором и ОУНТ, влияние различных предварительных обработок ОУНТ на их морфологию и структуру, и, как следствие этого, на электрохимические характеристики гибридных материалов при обратимом взаимодействии с литием.

Заключение и выводы четко сформулированы, правильно отражают результаты экспериментального исследования и адекватны поставленным задачам.

Замечания по диссертации.

1. На всех рисунках, содержащих зарядно-разрядные кривые, по оси ординат должно быть «Напряжение, В», а не «Напряжение, В отн. Li/Li^+ ». Относительно электрода сравнения измеряется потенциал.

2. На стр. 79 и 95 – опечатки. Должно быть «...плато при 0.9 В...» вместо «...плато при 0.9 эВ».

3. ЦВА на рис. 30 представлены в очень мелком масштабе, что затрудняет анализ этих кривых. В подписи к рис. 40б следовало указать скорость развертки потенциала.

4. Рассчитанные коэффициенты диффузии лития в гибридном материале кажутся завышенными, что может быть связано с тем, что в уравнение Рейндлса-Шевчика следует подставлять истинную площадь поверхности гибридного материала, а не видимую. Также в текст, относящийся расчету коэффициентов диффузии, следовало добавить численные значения концентрации ионов лития в интеркаляте.

5. Спектры электрохимического импеданса были измерены по двухэлектродной схеме. Это означает, что экспериментальные спектры импеданса являются суммой импеданса гибридного материала (рабочего электрода) и импеданса металлического лития (противоэлектрода). По этой причине анализ этих спектров может быть только качественным, но не количественным. Кроме того, при анализе спектров импеданса нужно учитывать истинную площадь поверхности рабочего электрода.

6. В диссертацию следовало включить рассчитанные значения теоретической удельной емкости гибридов на основе ОУНТ с различным содержанием фосфора при внедрении лития и сравнить расчетные значения с экспериментальными.

7. Поскольку все синтезированные материалы характеризуются большой необратимой емкостью, то в Заключение фразу «Дальнейшая разработка темы исследования связана с использованием наработанных методик по синтезу гибридных материалов, их тестированию в литий-ионных полужелатинах, и изучению протекающих процессов для исследования гибридов на основе ОУНТ и других внедряемых соединений, например, полисульфидов фосфора различного состава» следовало бы дополнить фразой «... а также поиском путей снижения необратимой емкости гибридов на основе ОУНТ».

Указанные замечания носят частный характер и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационная работа написана логично, грамотно, адекватно иллюстрирована.

Результаты диссертационной работы А.А. Ворфоломеевой **определенно будут представлять интерес** как для научных организаций, так и для практического использования, в том числе, для сотрудников Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургского технологического института (ТУ), Российского университета дружбы народов, ПАО «Сатурн», ПАО «Энергия», АО «Уралэлемент» и других организаций.

Основное содержание диссертационной работы А.А. Ворфоломеевой **опубликовано** в 5 статьях в международных рецензируемых журналах. Все журналы индексируются базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованы ВАК. Результаты **доклаживались и обсуждались** на представительных национальных и международных конференциях.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертация А.А. Ворфоломеевой «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной задачи физической химии по разработке новых высокоёмких анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, что будет способствовать развитию производства отечественных литий-ионных аккумуляторов повышенной энергоёмкости для различных применений.

Диссертационная работа Ворфоломеевой Анны Андреевны соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата

химических наук в соответствии с п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г., а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия),
доцент, главный научный сотрудник, заведующая
лабораторией процессов в химических источниках тока
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук



Кулова Татьяна Львовна

29.04.2025 г.

119071 г. Москва,
Ленинский проспект, 31, корп. 4.
Тел.: +7 910 444 9287;
e-mail: tkulova@mail.ru

Подпись д.х.н. Куловой Т.Л. заверяю:

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН к.х.н.



Варшавская И.Г.