

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Загузиной Алены Андреевны «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Загузиной А.А. посвящена актуальной проблеме современной физической химии и материаловедения – разработке новых анодных материалов для литий-ионных (ЛИА) и натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Разработка возобновляемых источников тока является одним из приоритетных направлений развития «зеленой» энергетики. Химические источники тока широко используются в повседневной жизни человека и в настоящее время проводятся научные исследования по повышению их ёмкостных характеристик и длительности работы. Одним из важных составляющих электрохимических элементов является анод и в данной диссертационной работе в качестве анодного материала рассматривается дисульфид молибдена (MoS_2) – слоистое соединение, способное включать в межслоевое пространство как ионы лития, так и ионы натрия, и характеризующееся высокой теоретической емкостью. Практическое применение MoS_2 в электрохимии сдерживается его невысокой электропроводностью, объемными изменениями при интеркаляции ионов и быстрой деградацией в процессе циклирования. В связи с этим, диссертационное исследование Загузиной А.А., направленное на синтез, характеризацию и изучение влияния параметров быстрого термолиза (температуры, газовой атмосферы и массового соотношения компонентов) на структуру, состав и электрохимические свойства наноструктурированных материалов на основе MoS_2 , является **актуальным** и востребованным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Работа полностью соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа изложена на 191 странице и имеет классическую структуру: состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка литературы, списка сокращений и благодарностей. Основной текст работы содержит 61 рисунок и 20 таблиц. Подробный обзор литературы, основанный на 235 источниках, освещает историю развития металл-ионных аккумуляторов, особенности строения, методы синтеза и электрохимические свойства дисульфида молибдена, а также подходы к созданию гибридных материалов MoS_2 /восстановленный оксид графена. На основании анализа этих данных обоснован выбор объектов исследования – наноструктурированного MoS_2 , легированного азотом MoS_2 и его гибридов с восстановленным оксидом графена, получаемых методом быстрого термолиза аэрогелей прекурсоров. В экспериментальной части приведены сведения об использованных в работе реактивах и оборудовании, описаны методики синтеза тиомолибдата аммония, оксида графита, восстановленного оксида графена, дисульфида молибдена и гибридов на их основе, описаны физико-химические методы анализа, использованные для характеристики. Также в экспериментальной части описаны детали подготовки и проведения электрохимических экспериментов в литий- и натрий-ионных ячейках, а также детали конструирования и сборки ячейки с рентгенопрозрачным окном для *in situ* и *operando* измерений. В главе «Результаты и обсуждение» подробно описано исследование влияния температуры

термолиза аэрогеля $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в атмосфере аргона на структуру, состав и электрохимические свойства MoS_2 в ЛИА, описан синтез дисульфида молибдена в атмосфере аммиака из аэрогеля $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, приведено описание влияния атмосферы на состав, структуру и морфологию, исследовано электрохимическое поведение в диапазоне напряжений от 0,01–2,5 В и 1,1–2,5 В в ЛИА, приведено изучение гибридных материалов с различным соотношением компонентов и температурой синтеза, представлены результаты исследований их электрохимического поведения в ЛИА и НИА, а также проведено сравнение гваностатических измерений удельной емкости, стабильности от количества циклов и обратимости электрохимических процессов по данным циклической вольтамперометрии. Оптимальный по структуре, составу и электрохимическим свойствам гибридный материал изучали вовремя и после первого цикла разряда методами рентгеновской спектроскопии.

В заключении и выводах сформулированы основные результаты, полученные в работе. Общее содержание диссертационной работы и все основные выводы в полной мере представлены в автореферате.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. Во-первых, предложена и реализована методика быстрого термолиза аэрогелей соединений прекурсоров для синтеза наноструктурированного MoS_2 и гибридных материалов $\text{MoS}_2/\text{BOГ}$, позволяющая варьировать структуру, состав и архитектуру продуктов синтеза. Во-вторых, впервые детально изучено влияние атмосферы аммиака на процесс термолиза $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Показано, что легирование азотом (до 5 ат.%) в сочетании с вакансиями серы приводит к росту интеркаляционной емкости MoS_2 . В-третьих, установлена корреляция между температурой синтеза гибридных материалов и ориентацией слоев MoS_2 относительно графеновых листов, а также показано образование ковалентных связей между MoS_2 и БОГ методами РФЭС и спектроскопии потерь энергии электронов. В-четвертых, сконструирована электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным майларовым окном для *in situ* и *operando* XANES исследований, что позволило установить перераспределение электронной плотности между атомами Mo и S при интеркаляции натрия и выявить стабилизирующую роль графенового компонента, частично предотвращающего конверсию MoS_2 .

Теоретическая значимость работы заключается в развитии раздела физической химии, связанного с получением и исследованием наноструктурированных материалов на основе слоистых сульфидов переходных металлов для установления взаимосвязей «условия синтеза - структура - электрохимические свойства». **Практическая** ценность работы определяется возможностью масштабирования предложенной методики быстрого термолиза, а также достигнутыми высокими электрохимическими показателями: для ЛИА удельная емкость составила $1576 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0,1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ после 400 циклов, для НИА — $583 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0,1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ после 300 циклов, что является одним из лучших результатов среди материалов данного класса. Сконструированная ячейка для *operando* XANES-исследований может быть использована для широкого круга электродных материалов как в академических институтах, так и в промышленных лабораториях, занимающихся разработкой аккумуляторных систем.

Обоснованность и достоверность обеспечивается применением широкого набора современных методов физико-химического анализа, включающих РФА, РЭМ, ПЭМ, РФЭС, КРС, CHNS-анализ, СТА, БЭТ, а также электрохимические методы

(гальваностатическое циклирование, ЦВА, ЭИС). Воспроизводимость результатов и их согласованность с литературными данными подтверждают обоснованность сделанных выводов. Результаты работы представлены на 16 российских и международных научных конференциях. Ключевые результаты оформлены и опубликованы в 5 профессиональных рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. При обработке кривых Найквиста (рис. 18) с помощью эквивалентной схемы, представленной на том же рисунке, не учтен вклад сопротивления электролита. Вполне возможно, после циклирования сопротивление электролита могло вырасти в связи с растворением полисульфидов и возрастанием вязкости растворов.
2. Вызывают сомнения результаты анализа спектров РФЭС, представленных на рис. 27. В частности, на спектра C 1s не очевидно присутствие вклада, соответствующего группе COOH. В спектре Mo 3d выделены два пика, относящиеся к атомам молибдена, связанным с углеродом, которые маскируются двумя интенсивными пиками, относящимися к молибдену, связанному с серой.
3. Полученные материалы лишь частично можно отнести к анодным материалам, так как значение рабочего напряжения материала отн. Li варьируется от 0 до 2.5 В. использование его в качестве анода целесообразно в области рабочих напряжений не выше 1-1.5 В, что существенно сузит удельную емкость материала.
4. В таблице 14 приведены значения зарядной и разрядной емкости различных процессов, протекающих на исследуемом анодном материале. Не ясно, с чем связано столь большие различия между зарядной и разрядной емкостью указанных процессов и как определялись эти значения?
5. На рис. 42, 52, 56 представлены результаты анализа кривых ЦВА, обработанных по методу Данна. Показано, что основной вклад в процессы заряда вносит емкостной эффект. Так как в материале протекают электрохимические процессы, то в данном случае вместо термина «емкостной вклад» лучше использовать понятие «быстрый процесс, не контролируемый диффузией». В этом случае, будет наблюдаться закономерности, аналогичные наблюдаемым при зарядке двойного электрического слоя.

Высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и не снижают ее научную ценность. В целом диссертация изложена и оформлена на профессиональном уровне.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки): пункту 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», пункту 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Диссертационная работа Загузиной Алены Андреевны «Наноструктурированные материалы на основе MoS₂ для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов» является завершенным научным исследованием, по актуальности, научной новизне и достоверности полученных результатов диссертационная работа полностью соответствует требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,

утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 16.10.2024 г.). Автор данной диссертационной работы, Загузина А.А., вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук по специальности

02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки)

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией

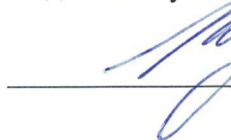
Лаборатории ионики твердого тела

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук»

(ИХТТМ СО РАН)



____ Уваров Николай Фавстович

«_9_» _октября_ 2026 г.

Согласен на обработку персональных данных.

630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Тел.: +7 (906) 907-73-21;

e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Подпись Уварова Н.Ф. заверяю:

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Доктор химических наук,



____ Шахтмюрнер Т.П.

«_9_» _октября_ 2026 г.