

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности директора
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К. А. Брылев

« 23 » 06 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов» выполнена в лаборатории физикохимии наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

В период подготовки диссертации Загузина Алена Андреевна с 2021 по 2025 года обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. С 2021 по настоящее время – в должности младшего научного сотрудника в лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН. В 2021 г. Загузина А.А. окончила факультет ФЕН Новосибирского государственного университета по специальности – химик, преподаватель химии (специальность – 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия).

Свидетельство об окончании очной аспирантуры выдано ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН 19 июня 2025 года.

Научный руководитель – доктор химических наук Булушева Любовь Геннадьевна, работает главным научным сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Присутствовали: 34 человека, в том числе 4 доктора наук и 18 кандидатов наук: д-р физ.-мат. наук А.В. Окотруб, д-р хим. наук Л.Г. Булушева, д-р хим. наук Н.В. Гельфонд, д-р хим. наук Н.Ф. Уваров, канд. физ.-мат. наук Ю.В. Федосеева, канд. физ.-мат. наук Г.И. Семушкина, канд. физ.-мат. наук Д.В. Городецкий, канд. хим. наук В.И. Сысоев, канд. хим. наук А.С. Загузин, канд. хим. наук А.Д. Панфилова, канд. хим. наук А.Е. Мусихин, канд. тех. наук В.А. Кузнецов, канд. хим. наук Л.Г. Зеленина, канд. хим. наук В.А. Шестаков, канд. хим. наук Беспятов М.А., канд. хим. наук М.С. Тарасенко, канд. хим. наук М.С. Лебедев, канд. хим. наук М.Л. Косинова, канд. хим. наук Е.А. Максимовский, канд. физ.-мат. наук В.Р. Шаяпов, канд. хим. наук А.Г. Плеханов, канд. хим. наук Е.В. Лисица.

Слушали: доклад сотрудника ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Загузиной Алены Андреевны по диссертационной работе

«Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рецензент – д-р. хим. наук Уваров Николай Фавстович, работает заведующим лабораторией ионики твёрдого тела Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН).

Вопросы задавали: д-р физ.-мат. наук Окотруб А.В. (Что именно изображено на рисунке на слайде 13, полученного методом ТЕМ, где именно здесь дефекты и что это за дефекты? Видна ли разница на разрядно-зарядных кривых для N-легированного MoS_2 и нелегированного материала (вопрос к слайду 12)? Что более электроотрицательно: сера или фосфор? Почему азот приводит к увеличению электронной плотности?); канд. физ.-мат. наук Беспятов М.А. (Какому пункту в паспорте специальности соответствует данная диссертация?); д-р хим. наук Гельфонд Н.В. (По каким наукам планируете защищаться? Как легирование азотом повлияло на электрохимические свойства материала? Использовались ли материалы легированные азотом в качестве электродов в натрий-ионных аккумуляторах? Где происходят электрохимические реакции: на поверхности или в объеме? Каким образом изготовлялся электродный материал и происходит сборка электрохимических ячеек? Какая воспроизводимость ваших экспериментов? Какая чистота исходных реагентов и материалов?); канд. техн. наук Кузнецов В.А. (Какая нижняя граница по удельной емкости, выше которой исследуемый материал может считаться перспективным? Какая стабильность у полученных материалов? Можно ли считать, что Вы получили хорошие показатели?)

По итогам обсуждения диссертации «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов» принято следующее **заключение:**

Диссертационная работа Загузиной А.А. выполнялась в соответствии с основным научным направлением ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых наноматериалов, программа ФНИ СО РАН V.45.1.1. «Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода».

Личный вклад автора в работу

Синтезы всех описанных в диссертации материалов с подбором оптимальных условий, сборка электрохимических ячеек, измерение и анализ электрохимических свойств, обработка данных РФЭС и КРС-спектроскопии, конструирование ячейки для *in situ* и *operando* XANES экспериментов выполнены диссертантом. Автор принимала непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных различными физико-химическими методами. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

Актуальность темы

Растущая потребность в недорогих и долговечных системах хранения энергии стимулирует активную разработку химических источников тока. На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются доминирующей технологией для портативной

электроники, электромобилей и резервных энергосистем. Дальнейшее повышение их эксплуатационных характеристик, прежде всего емкости и мощности, требует отказа от традиционного графитового анода, теоретическая емкость которого ограничена $372 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. Параллельно возрастает внимание к натрий-ионным аккумуляторам (НИА), рассматриваемым как экономически выгодная и безопасная замена ЛИА, особенно в области стационарного накопления энергии. Разработка, синтез и исследование анодных материалов, способных стабильно работать и достигать высоких значений емкости как в литиевых, так и в натриевых системах является актуальной темой исследования.

Дисульфид молибдена (MoS_2) является перспективным анодным материалом для металл-ионных аккумуляторов, поскольку имеет слоистую структуру с большим расстоянием между слоями (0,62 нм), способную интеркалировать как ионы лития, так и более крупные ионы натрия. В отличие от графита, он обладает более высокой теоретической емкостью ($669 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$), которая обеспечивается процессами интеркаляции и конверсии. Несмотря на эти преимущества, практическое применение MoS_2 анодов сдерживается двумя критическими недостатками: невысокой собственной электронной проводимостью и значительным объемным расширением при взаимодействии с ионами щелочного металла, что приводит к механической деградации электрода и быстрому снижению емкости аккумулятора. Более того, при долговременной работе происходит уменьшение размера кристаллитов MoS_2 и разрушение структуры, что сопровождается образованием полисульфидов щелочного металла, которые растворяются в электролите, что значительно ускоряет деградацию анода при циклировании. Основными стратегиями для улучшения электрохимических свойств MoS_2 являются наноструктурирование, создание дефектов (вакансий, гетероатомных примесей) и синтез гибридных материалов с углеродным компонентом. Научная проблема заключается в установлении взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой наноматериалов на основе MoS_2 (размер кристаллитов, число слоев, дефектность, наличие ковалентных связей на интерфейсе) и их электрохимическими свойствами в ЛИА и НИА. В данной диссертационной работе предложен метод быстрого термолiza аэрогеля тетратиомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, который позволяет реализовать основные стратегии улучшения свойств анодного материала без использования многостадийных процедур синтеза.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка методик синтеза наноструктурированных материалов на основе MoS_2 в условиях быстрого термолiza аэрогелей прекурсоров и установление взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой, составом и электрохимическими характеристиками MoS_2 анодов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах (ЛИА и НИА).

Научная новизна

Предложен и систематически исследован одностадийный метод синтеза наноструктурированных материалов на основе MoS_2 быстрым термолизом (10–15 секунд) аэрогеля $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Показано, что термолиз аэрогеля в предварительно нагретом проточном реакторе приводит к образованию микропластин из искривленных и переплетенных нанослоев MoS_2 , средний латеральный размер которых возрастает с повышением температуры синтеза с 400 до 700 °С, а удельная площадь поверхности материала достигает $57 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Установлено,

что термолиз в атмосфере NH_3 при 600 и 700 °C увеличивает содержание азота в MoS_2 до 5,3 и 2,8 ат.%, соответственно, и приводит к образованию вакансий по сере. Обратимая емкость интеркаляции литий-ионов для N- MoS_2 составила 189 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ при плотности тока 0,05 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, что превышает теоретическое значение 167 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ для MoS_2 .

Показано, что быстрый термолиз аэрогелей $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4/\text{ОГ}$ в аргоне позволяет получать гибридные материалы $\text{MoS}_2/\text{БОГ}$ с ковалентным связыванием компонентов. Определено, что увеличение массового соотношения $\text{MoS}_2:\text{БОГ}$ (1:1, 2:1, 3:1) приводит к образованию дендритных структур MoS_2 на поверхности углерода и к росту числа слоев в стопках MoS_2 (с 3 до 5–6). Нанослои MoS_2 в гибридных материалах ориентированы параллельно и перпендикулярно плоскости графеновых листов, причем параллельная ориентация преобладает до 600 °C, а повышение температуры до 700 °C индуцирует переход к преимущественно вертикальной ориентации MoS_2 . Определены температура термолиза и соотношение компонент $\text{MoS}_2/\text{БОГ}$, обеспечивающие наилучшую удельную емкость анода: 400 °C, 2:1 для ЛИА (1730 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) и 600 °C, 3:1 для НИА (583 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) при плотности тока 0,1 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$. Для НИА показано, что при длительном циклировании после 280 циклов при плотности тока 5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ гибридный материал с параллельной ориентацией слоев MoS_2 стабильнее и превосходит образец с вертикальной ориентацией слоев MoS_2 по удельной емкости: 368 против 313 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Сконструирована электрохимическая ячейка с оптическим окном для исследований методом рентгеновской спектроскопии поглощения XANES. Показано, что при интеркаляции ионов Na^+ в анод $\text{MoS}_2/\text{БОГ}$ в процессе первого разряда не происходит реакции конверсии с образованием сульфида натрия и металлического молибдена. Анализ РФЭС спектров электрода выявил частичный фазовый переход гексагональной фазы в тетрагональную после первого полного разряда НИА. Сохранение кристаллической структуры MoS_2 объяснено стабилизирующим эффектом ковалентных связей с графеновым компонентом на интерфейсе $\text{MoS}_2/\text{БОГ}$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложенный метод быстрого термолиза аэрогеля позволяет варьировать структуру и состав наноматериалов MoS_2 и $\text{MoS}_2/\text{БОГ}$. Показано влияние температуры (400–700 °C) и газовой атмосферы (Ar , NH_3) на морфологию, кристалличность, дефектность и химический состав MoS_2 . Обнаружено, что синтез в NH_3 приводит к легированию азотом (до 5 ат.%) и образованию вакансий по сере, что улучшает кинетику интеркаляции Li^+ за счет сужения запрещенной зоны и увеличения межслоевого расстояния в MoS_2 . С использованием комплекса инструментальных методов показано, что быстрый термолиз прекурсоров приводит к образованию прочных связей между компонентами, а изменение температуры синтеза позволяет изменять ориентацию слоев MoS_2 и БОГ . После долговременной работы в течение более 180 циклов в ЛИА анод $\text{MoS}_2/\text{БОГ}$, синтезированный при 600 °C с номинальным массовым соотношением компонент 3:1, показал лучшую удельную емкость 1576, 970, 710 и 492 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ при плотности тока 0,1, 2, 5 и 10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, соответственно. Удельная емкость данного гибридного материала в НИА составила 583, 434 и 368 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ при 0,1, 2 и 5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, соответственно. Достигнутые значения удельной емкости являются одними из лучших, представленных в литературе. Установленные взаимосвязи между параметрами синтеза (температура, атмосфера, соотношение компонентов), структурой и электрохимическими

свойствами могут быть использованы в качестве методических указаний для дизайна наноматериалов на основе сульфидов переходных металлов, в том числе для анодов ЛИА и НИА. Сконструирована ячейка с рентгенопрозрачным окном для исследований методом XANES, что позволило зафиксировать распределение в MoS_2 электронной плотности, перенесенной с интеркалированного Na. Разработанная ячейка может быть использована для operando-исследований широкого круга электродных материалов в металл-ионных аккумуляторах, включая системы на основе других сульфидов, оксидов и фосфидов переходных металлов.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность результатов и выводов диссертации определяется воспроизводимостью экспериментальных данных и согласованностью результатов исследования, полученных различными физико-химическими методами. Публикации по теме работы в рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость и информативность полученных результатов.

Соответствие специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Где могут применяться результаты исследования

Результаты диссертационной работы могут быть полезны в научно-технологических разработках энергетических компаний, занимающихся созданием литий- и натрий-аккумуляторов.

Полнота опубликования результатов

По теме работы опубликовано 5 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 16 докладов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Stolyarova S. G., Kotsun (Zaguzina) A. A., Shubin Yu. V., Koroteev V. O., Plyusnin P. E., Mikhlin Yu. L., Mel'gunov M. S., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Synthesis of porous nanostructured MoS_2 materials in thermal shock conditions and their performance in lithium-ion batteries // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – V. 3. – № 11. – P. 10802–10813.
2. Koroteev V. O., Stolyarova S. G., Kotsun (Zaguzina) A. A., Modin E., Makarova A. A., Shubin Yu. V., Plyusnin P. E., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Nanoscale coupling of MoS_2 and graphene via rapid thermal decomposition of ammonium tetrathiomolybdate and graphite oxide for boosting capacity of Li-ion batteries // Carbon. – 2021. – V. 173. – P. 194–204.
3. Kotsun (Zaguzina) A. A., Alekseev V. A., Stolyarova S. G., Makarova A. A., Grebenkina M. A., Zubareva A. P., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Effect of molybdenum disulfide doping with substitutional nitrogen and sulfur vacancies on lithium intercalation // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 947. – P. 169689.
4. Bulusheva L. G., Zaguzina A. A., Fedorenko A. D., Semushkina G. I., Gusel'nikov A. V., Shubin Yu. V., Nikolenko A. D., Okotrub A. V. X-Ray absorption and X-Ray emission spectroscopy

study of a molybdenum disulfide anode in a sodium-ion half-cell // *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. – 2025. – V. 262. – №. 3. – P. 2400272.

5. Vorfolomeeva A. A., Zaguzina A. A., Maksimovskiy E. A., Gusel'nikov A. V., Plyusnin P. E., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Molybdenum disulfide and reduced graphene oxide hybrids as anodes for low-temperature lithium- and sodium-ion batteries // *Nanomaterials*. – 2025. – V. 15. – №. 11. – P. 824.

Наиболее значимые тезисы докладов:

1. Коцун (Загузина) А.А., Столярова С.Г., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Изучение электрохимических свойств наноструктурированного материала MoS_2/rGO в Na-ионных аккумуляторах // Первая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии». – г. Новосибирск, Россия, 2021. С. 8.

2. Коцун (Загузина) А.А., Столярова С.Г., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 и восстановленного оксида графена и их электрохимические свойства в литий- и натрий-ионных аккумуляторах // Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении. – г. Новосибирск, Россия, 2022. С. 83.

3. Kotsun (Zaguzina) A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Electrochemical properties of nanostructured hybrids based on MoS_2 and graphene // X International Scientific Conference «Actual problems of solid state physics» (APSSP-2023). – Минск, Беларусь, 2023. С. 512.

4. Коцун (Загузина) А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Гибридные материалы на основе MoS_2 и rGO для Na-ионных аккумуляторов // 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (CFPMST 2023). – г. Москва, Россия, 2023. С. 116.

5. Коцун (Загузина) А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Электрохимические свойства наноструктурированного материала MoS_2/rGO в НИА // Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл». – г. Новосибирск, Россия, 2023. С. 42.

6. Загузина А.А., Ворфоломеева А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Материалы на основе MoS_2 и rGO для анодов Li- и Na-ионных аккумуляторов // Международная конференция «Наноуглерод и Алмаз'2024» (НИА'2024). – Санкт-Петербург, Россия, 2024. С. 224.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации А.А. Загузиной. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в разработке метода синтеза наноструктурированных материалов на основе дисульфида молибдена и его гибридов с ВОГ, обладающих высокими электрохимическими характеристиками при использовании в качестве анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов. В работе предложен подход быстрого термолиза аэрогелей из $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и/или ОГ, позволяющий влиять на состав и структурные особенности материалов на основе MoS_2 . Исследовано влияние восстановительной атмосферы аммиака на морфологию, состав, электронную структуру и емкостные характеристики MoS_2 . Варьирование параметров синтеза гибридных материалов MoS_2 с ВОГ приводит к образованию ковалентных связей на интерфейсе и позволяет управлять ориентацией слоев MoS_2 на графене, что способствует улучшению электрохимических характеристик. Достигнутые значения

удельной емкости относятся к одним из лучших среди представленных в литературе. Сконструированная электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным окном позволила провести *in situ* и *operando* XANES-исследование гибридного материала в НИА, что позволило изучить особенности электронной структуры молибдена и серы. Полученные результаты вносят вклад в развитие физико-химических основ синтеза наноструктурированных материалов для вторичных источников тока и могут быть использованы в качестве методических указаний для инженерии анодных материалов на основе сульфидов переходных металлов с ковалентно связанной углеродной матрицей.

При обсуждении работы выступили: д-р физ.-мат. наук Окотруб А.В., д-р хим. наук Уваров Н.Ф. (рецензент), д-р хим. наук Булушева Л.Г. (руководитель). В ходе активного обсуждения участниками семинара диссертационной работы Загузиной А.А. отмечено, что представленная работа очень разнообразна и содержит значительный объем эмпирических данных. С точки зрения физико-химического анализа работа выполнена на высоком квалифицированном уровне и с исключительной тщательностью: каждый экспериментальный результат и каждая точка на полученных кривых проработаны с максимальной глубиной. Диссертационная работа, вне всякого сомнения, является актуальной, наукоемкой и трудоемкой. Достоверность и надежность полученных результатов обеспечены применением широкого набора современных, высокотехнологических физико-химических методов, позволивших сформулировать убедительную доказательную базу, непротиворечиво объясняющую наблюдаемые электрохимические процессы. Особую ценность работе придает детальное изучение кинетики наблюдаемых электрохимических процессов. Научная значимость и перспективы практического использования результатов очевидны, и можно с уверенностью заключить, что полученные данные будут востребованы российским и мировым научными сообществами.

Рецензент д-р хим. наук Уваров Н.Ф. подчеркнул, что диссертационная работа имеет достаточный объем (191 страница, работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (235 источников)). Работа выполнена качественно и отличается разнообразием. Все цели, поставленные в работе, были выполнены. Диссертант показал высокую работоспособность и аккуратность, о чем свидетельствует большой объем воспроизводимых электрохимических данных. Рецензент заключил, что диссертационная работа является достойной по специальности «физическая химия», полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, отвечает профилю диссертационного совета ИНХ СО РАН и может быть рекомендована к защите.

Руководитель диссертационной работы д-р хим. наук Булушева Л.Г. отмечает, что за время работы над диссертацией диссертант проявил себя как высокомотивированный и исполнительный экспериментатор-исследователь с солидным багажом химических знаний, умеющего хорошо анализировать научную литературу и способного самостоятельно решать научные задачи. В целом, диссертант является полностью сформировавшимся специалистом, готовым к самостоятельной научной деятельности.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

Постановили: Диссертация Загузиной Алены Андреевны «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов» соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Заключение принято на заседании семинара отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 34 человека. Результаты голосования «за» – 34 (*тридцать четыре*) чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 820 от 17 июня 2026 г.

Председатель семинара отдела,
д-р физ.-мат. наук, профессор.


Окотруб Александр Владимирович

Секретарь семинара
канд. хим. наук,


Лисица Елена Валентиновна