ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Ворфоломеевой Анны Андреевны** «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Ворфоломеевой Анны Андреевны посвящена разработке методик синтеза гибридных материалов - фосфор-заполненных однослойных углеродных нанотрубок - и установление взаимосвязей между параметрами синтеза, составом, строением материала и его электрохимическими характеристиками в литий-ионном аккумуляторе.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:
- оптимизация параметров заполнения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) фосфором методом испарения-конденсации, подбор условий очистки для удаления фосфора с поверхности ОУНТ;
- исследование влияния модификации структуры ОУНТ с использованием ультразвуковой обработки или горячих минеральных кислот с последующим отжигом на состав материала и структуру фосфора;
- диагностика структуры фосфор-заполненных ОУНТ методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, выявление взаимодействий между компонентами материала;
- исследование фосфор-заполненных ОУНТ в качестве анодов ЛИА и установление взаимосвязей между особенностями структуры и электрохимическими характеристиками материала.

Для диагностики полученных материалов использован большой **набор физико-химических методов**: растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР), сканирующая ионная микроскопия в темном поле на больших углах (HAADF STEM), термогравиметрический анализ (ТГ), инфракрасная спектроскопия (ИК), спектроскопия координационного рассеяния (КРС), методы рентгеновской спектроскопии, включая РФЭС, исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS), исследование электрохимических свойств материалов на зарядно-разрядных станциях NEWARE CT-3008. Исследование циклических вольтамперограмм (ЦВА) и спектров электрохимического импеданса проводилось на потенциостате/гальваностате BioLogic SP-300.

Объем и структура работы. Работа изложена на 157 страницах, содержит 66 рисунков и 8 таблиц, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (209 источников).

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 22-13-00219. Результаты исследования были отмечены стипендией имени академика А.В. Николаева за успехи в

научной работе (2022 г.), стипендией Правительства Новосибирской области (2022-2023 уч. г.) и Премией мэрии г. Новосибирска в сфере науки и инноваций 2024 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в зарубежных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Все журналы входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК. Согласованность экспериментальных данных, полученных разными методами, отражает **степень достоверности полученных результатов**.

Научная новизна. Впервые проведено методологическое исследование влияния различных параметров (аллотропной модификации фосфора, температуры и времени синтеза, формы реактора) на заполнение фосфором ОУНТ марки Tuball^{TM} компании OCSiAl. Показано, что пространственное разделение реагентов, использование высокой температуры синтеза 800 °C, длительное время синтеза и избыток фосфора приводит к увеличению степени заполнения ОУНТ. Электрохимические испытания в ЛИА подтвердили, что дефектные ОУНТ, заполненные слабо окристаллизованным фосфором, могут способствовать диффузии и накапливать большее количество лития, приводя к увеличению удельной емкости в 2 раза по сравнению с необработанными фосфор-заполненными ОУНТ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Автором разработана методика синтеза поверхностно чистых фосфор-заполненных ОУНТ с высокой степенью заполнения (>10 ат%), что практически в 2 раза превышает имеющиеся в литературе значения. Полученный гибридный материал продемонстрировал емкость в ЛИА 1545 и 1006 мАч/г (в пересчете на массу фосфора) при плотности тока 0.,1 и 5 А/г, соответственно, что является одним из лучших показателей среди подобных материалов, описанных в литературе. Дополнительным преимуществом является сохранение емкости в течение более 1000 циклов при высокой плотности тока 5 А/г. Впервые показано влияние дефектов в стенках ОУНТ на формирующуюся структуру фосфора внутри нанотрубки. Подходы, изложенные в работе, могут быть масштабированы и использованы для дизайна новых материалов не только в качестве отрицательных электродов ЛИА, но и для других приложений.

Личный вклад автора. Синтез всех описанных в диссертации материалов с использованием красного фосфора и подбором оптимальных условий, обработка данных методами РФЭС, NEXAFS, КРС, сборка электрохимических ячеек и исследование электрохимических свойств выполнены диссертантом. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации экспериментальных данных. Подготовка научных статей проводилась совместно с соавторами и руководителем.

При чтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Как готовились заполненные фосфором электроды из ОУНТ для электрохимических измерений? Насколько полно отработана методика их изготовления?
2. Как определяли степень внутреннего заполнения ОУНТ фосфором? Максимальный % заполнения?
3. Как производился контроль полной очистки поверхности ОУНТ от фосфора?

4. Какова оптимальная морфология углеродных трубок, заполненных фосфором? Существует ли предел и можно ли его достичь?

Приведенные замечания носят частный характер и не снижают ценность выполненного исследования.

Заключение

Считаю, что диссертационная работа Ворфоломеевой Анны Андреевны выполнена на высоком научном уровне. Защищаемые положения являются новыми, обоснованными и имеющими научное и практическое значение. Направленность и содержание работы позволяют отнести её к специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертация написана доходчивым языком и хорошо оформлена. Основное содержание диссертации, автореферат и опубликованные работы соответствуют друг другу.

Данная работа отвечает критериям пп. 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.), предъявляемого к диссертантам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Ворфоломеева Анна Андреевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласна на обработку персональных данных.

Доктор химических наук
(специальность 1.4.15. Химия твердого тела)
Ведущий научный сотрудник лаборатории
химии твердого тела ФГБУН Институт химии
твердого тела и механохимии СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,
Контактный телефон: +7 8 (913) 390-91-55
Электронная почта: kosova@solid.nsc.ru

24.04.2025 г. Косова Нина Васильевна

Подпись Н.В. Косовой заверяю:
Ученый секретарь Института
Доктор химических наук Шахтшнейдер Татьяна Петровна