ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ ВОРФОЛОМЕЕВОЙ АННЫ АНДРЕЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 мая 2025 года № 8

О присуждении Ворфоломеевой Анне Андреевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 19.03.2025 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Ворфоломеева Анна Андреевна, 4 сентября 1997 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по июнь 2024 г. Ворфоломеева Анна Андреевна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — доктор физико-математических наук, профессор Окотруб Александр Владимирович, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник Лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, заведующая Лабораторией процессов в химических источниках тока;

Красников Дмитрий Викторович, кандидат химических наук, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», г. Москва, старший преподаватель Центра фотоники и фотонных технологий

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск в своем **положительном** отзыве, подписанном директором Института, доктором химических наук, академиком РАН Бухтияровым Валерием Ивановичем, подготовленном кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником Отдела материаловедения и функциональных материалов Кузнецовым Владимиром Львовичем, указала, что диссертационная работа Ворфоломеевой Анны Андреевны «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов» является законченным научным исследованием, соответствует всем критериям (в том числе п. 9), установленным Положением о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в текущей редакции), а сам диссертант, несомненно, заслуживает присуждения 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 года).

Соискатель имеет 36 опубликованных работ, в том числе 20 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 статей. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 82 стр. (5,1 печ. л.), личный вклад автора – 3,6 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Impellizzeri A., Vorfolomeeva A.A., Surovtsev N.V., Okotrub A.V., Ewels C.P., Rybovskiiy D. Simulated Raman spectra of bulk and low-dimensional allotropes // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – Vol. 23. – №. 111. – P. 16611-16622.

2. Rybkovskiy D.V., Koroteev V.O., Impellizzeri, A. Vorfolomeeva A.A., Gerasimov E.Yu., Okotrub A.V., Chuvilin A.L., Bulusheva L.G., Ewels C.P. "Missing" one-dimensional red-phosphorus chains encapsulated within single-walled carbon nanotubes // ACS Nano – 2022. – Vol. 16. – №. 4. – P. 6002-6012.

3. Vorfolomeeva A.A., Pushkarevsky N.A., Koroteev V.O., Surovtsev N.V., Chuvilin A.L., Shlyakhova E.V., Plyusnin P.E., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Doping of carbon nanotubes with encapsulated phosphorus chains // Inorg. Chem. – 2022. – Vol. 61. – №. 25. – P. 9605–9614.

4. Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Asanov I.P., Shlyakhova E.V., Plyusnin P.E., Maksimovskiy E.A., Gerasimov E.Yu., Chuvilin A.L., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Single-

walled carbon nanotubes with red phosphorus in lithium-ion batteries: effect of surface and encapsulated phosphorus // Nanomaterials – 2023. – Vol. 13. – №. 1. – 153.
5. Vorfolomeeva A.A., Fedoseeva Yu.V., Shlyakhova E.V., Kovalenko K.A., Makarova A.A., Gerasimov E.Yu., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Synergistic effect of sidewall holes and encapsulated phosphorus to improve lithium storage in single-walled carbon nanotubes // J. Mater. Chem. A– 2025. – Vol. 13. – P. 4634-4649.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **шесть** отзывов. Все отзывы положительные, четыре содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Косовой Нины Васильевны**, д.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории химии твердого тела, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. Отзыв содержит 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?».

2. **Волынец Надежды Игоревны**, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника лаборатории Наноэлектромагнетизма НИУ «Институт ядерных проблем», Белорусский государственный университет (БГУ) и **Максименко Сергея Афанасьевича,** д.ф.-м.н., профессора, директора НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ. Отзыв содержит замечание: «В качестве замечания отметим, что было бы интересно, если бы автор внедрил фосфор не только в одностенные, но и в многостенные углеродные нанотрубки, и провел сравнительный анализ электрохимических характеристик такого гибридного материала.».

3. **Елшиной Людмилы Августовны**, д.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории химических источников тока, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Отзыв содержит следующие вопросы и замечания: «1. В автореферате утверждается, что кислотная обработка УНТ после наполнения их фосфором существенно меняет дефектность боковых стенок УНТ. Может ли влиять обработка ультразвуком или водным раствором гидроксида натрия на дефектность УНТ? 2. Можно ли определить природу дефектов, образующихся в УНТ после кислотной обработки? 3. Чем можно объяснить значительное уменьшение удельной емкости заполненных фосфором УНТ в течение первых 10 циклов?».

4. **Уварова Николая Фавстовича**, д.х.н., доцента, главного научного сотрудника Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Отзыв содержит следующие вопросы и замечания: «1. На стр. 16 сказано, что ультразвуковая обработка увеличивает концентрацию кислорода в образце ОУНТ до ~5 ат%, что связано с функционализацией краев нанотрубок кислородсодержащими группами в процессе обработки. Как определено это значение? При этом возрастает и содержание фосфора. Не может ли дополнительная часть фосфора прореагировать с указанным выше кислородом с образованием оксидных

форм фосфора? 2. Не ясно, что соискатель понимает под интеркаляцией лития в одностенные нанотрубки? Обычно под интеркаляцией понимают внедрение атомов в межплоскостное пространство без существенной перестройки структуры. В одностенной нанотрубке имеется всего одна скривленная плоскость. Возможно, в этом случае вместо интеркаляции следует рассмотреть процесс адсорбции атомов лития на внешней и внутренней поверхностях нанотрубки. 3. Никак не прокомментирован процесс резкого снижения удельной емкости при первом разрядном цикле. С чем связано столь резкое падение? 4. Каково теоретическое значение емкости полученных материалов? Если добавочная емкость связана с наличием дефектов, то сколько дефектов должно появиться, чтобы объяснить наблюдаемое увеличение электрохимической емкости после ультразвуковой обработки?».

5. **Антоновой Ирины Вениаминовны**, д.ф.-м.н., доцента, ведущего научного сотрудника Лаборатории физики и технологий трехмерных наноструктур, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Отзыв без замечаний.

6. **Шерстюк Ольги Викторовны**, к.х.н., научного сотрудника Отдела нетрадиционных каталитических процессов, Институт катализа СО РАН. Отзыв без замечаний.

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Ворфоломеевой Анны Андреевны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее активной работой в области исследования углеродных наноматериалов, их свойств и потенциальных приложений. Выбор в качестве официального оппонента *д.х.н., доцента Куловой Татьяны Львовны* обусловлен ее высокой квалификацией и специализацией в области изучения электрохимических свойств различных материалов. Выбор в качестве официального оппонента *к.х.н., Красникова Дмитрия Викторовича* обосновывается его высокой квалификацией в области материаловедения, исследования свойств углеродных нанотрубок и их потенциальных приложений.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

синтезированы и охарактеризованы фосфор-заполненные однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с различным содержанием фосфора и высокой долей элементного фосфора;

проведено методологическое исследование влияния параметров синтеза (аллотропной модификации фосфора, температуры и времени синтеза, формы реактора) на заполнение фосфором ОУНТ (Tuball^{TM}, OCSiAl), ***определены*** наилучшие параметры для достижения высокой степени заполнения ОУНТ фосфором методом испарения-конденсации;

установлено формирование упорядоченных цепочечных структур волокнистого фосфора во внутренних полостях ОУНТ диаметром 1,6–2,9 нм;

выявлен перенос электронной плотности с ОУНТ на инкапсулированный фосфор;

продемонстрирована важность удаления окисленного фосфора с поверхности ОУНТ для повышения емкости и стабильности материалов в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА);

предложены две методики предварительной обработки ОУНТ с помощью ультразвука или горячими минеральными кислотами, позволяющие увеличить их электрохимическую емкость в ЛИА в два раза;

показано, что обработка горячими минеральными кислотами приводит к образованию дефектов боковых стенок ОУНТ и влияет на конденсацию фосфора внутри ОУНТ, который становится более дисперсным и разупорядоченным, что в совокупности облегчает диффузию лития и обеспечивает удельную емкость в ЛИА до 950 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

продемонстрировано хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов, позволившее ***установить*** структуру инкапсулированного фосфора в ОУНТ большого диаметра (1,6–2,9 нм) и ***выявить*** перенос электронной плотности с ОУНТ на внутренний цепочечный фосфор;

выявлены взаимосвязи между строением и составом гибридных материалов фосфор/ОУНТ, параметрами синтеза и предобработки ОУНТ и электрохимическими характеристиками материала в ЛИА, которые открывают возможности для дизайна новых материалов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

изложенные в работе методики модификации промышленно производимых ОУНТ могут быть ***масштабированы*** и ***использованы*** для дизайна новых материалов для отрицательных электродов ЛИА и других областей применения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Достоверность представленных результатов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования и высоким методологическим уровнем проведения экспериментов. Полученные в работе разными методами результаты являются взаимосогласованными. Публикации по теме работы в высокорейтинговых рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость полученных результатов, их признание мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в получении всех описанных в диссертации материалов с использованием красного фосфора и подборе оптимальных условий. Обработка данных РФЭС, NEXAFS, КРС спектроскопии, сборка электрохимических ячеек и исследование электрохимических свойств выполнены диссертантом. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научными руководителями аспирантуры. Подготовка научных статей к печати проводились совместно с соавторами.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе не приводится сравнение показателей емкости синтезированных материалов с известными углеродными материалами, модифицированными фосфором.

Соискатель Ворфоломеева А.А. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что по значения емкости и число циклов заряда исследуемых материалов на основе ОУНТ, модифицированных фосфором, выше среднего, хотя и не превосходят лучшие из опубликованных примеров, была приведена диаграмма с имеющимися литературными данными.

На заседании 21 мая 2025 г., протокол № 8, диссертационный совет принял решение за впервые проведенное методологическое исследование влияния параметров синтеза на заполнение коммерческих ОУНТ фосфором с последующей разработкой методики очистки от поверхностных окисленных форм фосфора, а также предложенные методики модификации ОУНТ, позволившие существенно увеличить емкостные характеристики материалов в качестве анодов ЛИА, и за полученные результаты, вносящие существенный вклад в развитие материаловедения и демонстрирующие возможности для потенциальных практических применений, присудить Ворфоломеевой Анне Андреевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 4 (четыре) доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 25 (двадцать пять), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН — Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент — Потапов Андрей Сергеевич

21 мая 2025 г.

Подпись Федина В.П., Потапова А.С.
Заверяю О.А. Гераськo
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
«21» 05 2025