

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова российской академии наук
Российская федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина 4.



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе

д.ф.-м.н., Чертович А.В.

«19» ноября 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Столяровой Светланы Геннадьевны

«СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ MoS₂ И МНОГОСЛОЙНОГО ПЕРФОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Оценка актуальности темы диссертационной работы. Разработка новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), создание которых было отмечено Нобелевской премией по химии в 2019 году, является важной задачей, и связанная с этим область науки развивается очень динамично. Следует отметить, что в представленной диссертации удалось удачно совместить привлекающие не меньше внимания исследования в области квазидвумерных материалов (в частности, автором исследованы гибридные материалы MoS₂/перфорированный графен (ПГ)) с работой, интересной для электрохимической энергетики. Количество научных публикаций, в которых подобные гибриды пытаются применять в качестве анодных материалов для ЛИА постоянно растет, т.к. замена графита, наиболее широко применяющегося в ЛИА сегодня, поможет повысить энергоемкость аккумуляторов. В связи с этим актуальность диссертационной работы С.Г. Столяровой не вызывает сомнения.

Научная новизна работы и достоверность результатов. Впервые проведен синтез гибридных материалов из MoS_2 и многослойного перфорированного графена методом горячего прессования. Применение набора экспериментальных методов (NEXAFS, спектроскопия КР и РФЭС), а также теоретических расчетов в рамках теории функционала плотности позволило автору предположить, что в подобных гибридных материалах происходит образование связи Mo–C. Выявлен положительный эффект приложения механического усилия в процессе синтеза $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$, заключающийся в увеличении электрохимической емкости материала в литиевых ячейках. Также показано, что при понижении температуры синтеза уменьшается размер нанокристаллов MoS_2 , что обеспечивает более быстрый транспорт ионов лития.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Результаты опубликованы в шести работах (5 статей в зарубежных рецензируемых журналах и 1 в российском журнале) и представлены на двенадцати профильных конференциях.

Практическая значимость работы. В работе предложена новая методика синтеза гибридных материалов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ методом горячего прессования. Подбор оптимальных условий синтеза (массовое содержание компонентов, температура и давление) показал возможность создания гибридов с удельными электрохимическими емкостями до 900 и 580 мАч/г при плотностях тока 0.1 и 1 А/г. Допустимое количество циклов разряда/заряда ячеек с такими материалами составляет не менее 1000 циклов при плотности тока 0.5 А/г.

Объем и структура диссертации работы.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах и содержит 62 рисунка и 10 таблиц; список цитируемой литературы включает 189 источников.

Во введении сформулированы актуальности, цель, задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) описаны традиционные анодные и катодные материалы, используемые в ЛИА, устройство и основные электрохимические процессы в ЛИА, современные тенденции в разработке анодных материалов. Обобщены результаты исследований по синтезу и электрохимическим свойствам композиционных материалов из MoS_2 и графеноподобного углерода. Значительная часть обзора посвящена методам синтеза и исследованию перфорированного графена (ПГ), который является представителем нового

класса графеноподобных материалов, обладающих способностью пропускать через «отверстия» в графеновых плоскостях ионы лития.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны методики синтеза углеродной компоненты, ПГ из оксида графита и синтез гибридов на его основе $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ методом горячего прессования. Описаны методы исследования, включающие РЭМ, ПЭМ, РФА, термогравиметрический (ТГ) анализ, ИК-спектроскопию, спектроскопию КР, РФЭС, NEXAFS. Описаны использованные электрохимические ячейки и методы исследования, в частности хронопотенциометрия и спектроскопия электрохимического импеданса.

Третья глава (результаты и их обсуждение) посвящена исследованию строения и электрохимических свойств многослойного ПГ и гибридов $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$. Глава состоит из двух основных частей. В первой части подробно проанализировано влияние условий получения оксида графена, являющегося прекурсором для синтеза ПГ, и самого многослойного перфорированного графена на его структуру. Автором показано, что нагрев оксида графена в концентрированной H_2SO_4 приводит к образованию дефектов размером около 2 нм в плоскости частиц, причем повышение температуры синтеза приводит к большему содержанию карбоксильных групп на краях дефектов. Материалы были протестированы в литиевых электрохимических ячейках. Было продемонстрировано, что горячее прессование при определенных условиях (100 бар, не более 600°C) позволяет получить материал, обладающий электрохимической емкостью близкой к теоретической для графита, при этом в частицах углеродного материала сохраняются наноразмерные «отверстия», края которых могут служить центрами для пришивки частиц сульфида молибдена.

Во второй части, при исследовании структуры гибридных материалов обнаружено, что горячее прессование смесей $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$ приводит к получению композитных материалов $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$, а на основании данных NEXAFS, РФЭС-спектров и расчетов в рамках теории функционала плотности автор предположил возможность образование связи $\text{Mo}-\text{C}$ между компонентами гибрида. Проанализирована роль давления при синтезе гибридов методом горячего прессования. Показано, что применение внешнего давления приводит к образованию более тонких покрытий из дисульфида молибдена на поверхности ПГ. Тестирование материалов в литиевых электрохимических ячейках позволило подобрать оптимальное соотношение компонентов в гибридном материале ($\text{MoS}_2:\text{ПГ}$ 1:3 по массе), которое обеспечивает наилучшие электрохимические характеристики: удельная емкость достигает почти 600 мАч/г при токе 0.1 А/г. Также обнаружено, что синтез при более низкой температуре (400°C) приводит к образованию более мелких нанокристаллов дисульфида молибдена, а также к присутствию аморфного MoS_2 . Несмотря на плохие функциональные

характеристики этого материала при его использовании в чистом виде, добавка проводящей углеродной сажи позволила добиться удельных емкостей до 900 мАч/г при токе 0.1 мА/г.

Замечания. Несмотря на то, что объем работы велик и она производит в целом хорошее впечатление, имеется ряд замечаний и некоторые пожелания:

- Текст диссертации и автореферата изобилуют стилистическими ошибками (например, «отнесен к увеличению интеркаляции лития в ПГ», «рост емкости обеспечивается большей интеркаляцией лития», «исследование процессов, происходящих в ЛИА, было проведено, используя зарядно-разрядные кривые, и многие другие). Также текст содержит ряд терминологических неточностей. Например, во всей диссертации говорится об электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции, и значения емкости практически везде объясняются этими процессами, хотя сам же автор пишет, что помимо интеркаляции в дисульфид происходит и дальнейшие конверсионные реакции (стр. 110 или 114 текста диссертации). Следовало бы более аккуратно употреблять термин «интеркаляция». Другими примерами могут служить понятие «литий-ионной полуячейки» (что хотел сказать автор, тут можно понять только из контекста) или «смесь Гауссовой и Лоренцевой функций» (наверное, имелась в виду линейная комбинация или свертка).
- Не следовало бы отождествлять зависимости производной протекшего заряда по потенциалу от потенциала с кривыми циклической вольтамперометрии («Такие производные аналогичны кривым ЦВА», стр. 56). Разряд ячейки постоянным током и потенциодинамический эксперимент накладывают совершенно разные граничные условия на систему, и результат может показаться похожим лишь на первый взгляд.
- В РФЭ-спектрах на рис. 51 смещение положения линии Mo 3d достаточно мало. Кроме того, можно заметить, что и попадающая в показанный регион спектра линия S 2p также несколько смещается. В связи с этим следовало бы более осторожно интерпретировать эти данные.
- Несмотря на то, что основной фокус работы – это гибридные материалы ПГ с дисульфидом молибдена, результаты о интеркаляции лития в материалы, полученные горячим прессованием ПГ (без сульфида молибдена) представляются не менее интересными. Было бы крайне интересно сравнить электрохимическое поведение графитоподобных материалов, образующихся при горячем прессовании и при этом сохраняющих наноразмерные

«отверстия» в структуре, с таковым для традиционных марок графита, использующихся в ЛИА, в особенности на высоких токах разряда и заряда. Интерес связан с тем, что коэффициент диффузии лития в графите сильно анизотропен (разница может достигать 5-6 порядков), а использование созданных материалов могло бы сделать диффузию в перпендикулярном слоям направлении заметно более быстрой.

Замечания носят частный характер и не снижают общего впечатления о работе.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что диссертационная работа Столяровой С.Г. «СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ MoS_2 И МНОГОСЛОЙНОГО ПЕРФОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ» нова, актуальна и содержит достоверные полученные результаты и выводы, а также имеет практическую значимость. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Работа была заслушана на научном семинаре ФИЦ ХФ РАН 18 октября 2019 г. Работа отвечает всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор С. Г. Столярова заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составил

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории химических источников тока

ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

к.х.н., Иткис Даниил Михайлович

e-mail: daniil.itkis@gmail.com

тел.: +7 926 296 0590

Собственноручную подпись
сотрудника Иткиса Д.М.
удостоверяю
Секретарь