

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертационную работу Столяровой Светланы Геннадьевны
«Синтез гибридных материалов из MoS_2 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

В настоящее время огромное внимание уделяется улучшению характеристик и созданию новых химических источников тока, среди которых наибольший интерес вызывают литиевые вторичные элементы (аккумуляторы). Задачи состоят в повышении емкости аккумуляторов, сокращении времени их зарядки и снижении стоимости киловатт-часа электроэнергии, используя экологические безвредные и дешевые материалы. Одной из важных актуальных задач, стоящих перед материаловедением в этом направлении, является создание более совершенных отрицательных электродов взамен графитовых, доминирующих в настоящее время. В диссертационной работе С.Г. Столяровой подбирались методы приготовления композитов на основе перфорированного многослойного графена и дисульфида молибдена, изучалось их строение и электрохимические характеристики. Поставленные цели и задачи определяют высокую актуальность работы, а полученные результаты – ее несомненную новизну и практическое значение.

Диссертация содержит 145 страниц, в том числе 62 рисунка, 10 таблиц, список использованной литературы из 189 источников. Структура диссертации включает список сокращений, введение, три основных главы, разделы «Заключение», «Основные результаты и выводы», список литературы, благодарности. Во **Введении** обоснованы актуальность, цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, выбранные методы синтеза и исследования, положения, выносимые на защиту, указаны вклад автора и общие сведения о диссертации. В **главе 1** «Литературный обзор» даны общие сведения о литий-ионных аккумуляторах, используемых материалах и протекающих процессах. Далее подробно излагается имеющаяся в литературе информация о дисульфиде молибдена, его композитах с углеродными материалами и их электрохимических свойствах. Следующий раздел посвящен методам синтеза, строению и электрохимическим характеристикам перфорированного графена. Завершается глава небольшим заключением и постановкой задачи диссертационной работы.

В **главе 2** «Экспериментальная часть» детально описаны использованные материалы и реактивы, методики синтеза и изучения свойств полученных материалов. Приведены способы приготовления электродов и сборка электрохимических ячеек, а также основы спектроскопии электрохимического импеданса (раз-

дел 2.5). Содержание главы показывает, что в работе использованы самые современные методы исследования, прежде всего спектроскопические, микроскопические и квантово-химические, а автор, в целом, хорошо ими владеет.

Полученные экспериментальные результаты описаны и обсуждаются в главе 3, которая построена следующим образом. Сначала (раздел 3.1) приводятся результаты приготовления многослойного перфорированного графена (ПГ) из оксида графита, изучаются и анализируются факторы (сернокислотная обработка, температура отжига, условия прессования), влияющие на состав, строение и электрохимическое поведение электродов из ПГ. В разделе 3.2 рассматриваются результаты синтеза, характеристики и электрохимические свойства композитных материалов, содержащих сульфиды молибдена и перфорированный графит, в том числе роли соотношения компонентов, давления и температуры, влияния проводящей добавки. Результаты работы кратко суммированы в разделах «Заключение» и «Основные результаты и выводы».

В целом, исследование ясно и нацеленно спланировано, а изложение материала в диссертации хорошо организовано. Работа отличается большим объемом выполненных экспериментов и расчетов, сбалансированным соотношением усилий по синтезу, изучению строения полученных материалов и свойств, важных для применения в литиевых источниках тока, может быть, с незначительным перекосом в сторону структурных исследований. Следует отметить очень широкое и вполне квалифицированное применение современных методов – растровой зондовой и просвечивающей электронной микроскопии, квантово-химических расчетов, рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS), ИКС, КРС, ДТА, набора электрохимических методов, и т.д., тщательную обработку и анализ результатов.

В качестве наиболее интересных с точки зрения новизны и практической значимости можно выделить следующие результаты. Разработаны оригинальные методики получения многослойного перфорированного графена – с использованием в качестве прекурсора оксида графита и последующей обработки концентрированной серной кислотой при высокой температуре - и гибридов ПГ с сульфидом молибдена с использованием метода горячего прессования. Приведены доказательства того, что в синтезированном композите образуются связи молибден – углерод. Найдены условия и закономерности приготовления композитных отрицательных электродов для литиевых источников тока (соотношение компонентов, температура синтеза, температура и давление при горячем прессовании), обеспечивающие удельные емкости на уровне лучших мировых аналогов, стабильные и даже растущие (при введении проводящей добавки) при длительном, до 1000 циклов перезарядки, использовании.

Достоверность экспериментальных результатов, их воспроизводимость, обработка и интерпретация, основные положения, выносимые на защиту,

выводы не вызывают сомнений. Результаты работы опубликованы в шести статьях в высокорейтинговых международных и российском журналах, широко докладывались на российских и международных конференциях. Диссертация очень хорошо иллюстрирована. Содержание диссертации, автореферата, опубликованных работ полностью согласуются друг с другом.


К диссертационной работе имеется, тем не менее, ряд замечаний.

1. Не всегда аккуратно выполнены обработка и описание спектроскопических данных. Так, в разделе 2.3 не совсем корректно объединены РФЭС и NEXAFS в подразделе под названием «Рентгеновская спектроскопия». Фотоэлектронные спектры O 1s перфорированного графена на рис. 18 разложены с помощью двух компонент, которые имеют большую ширину и, на мой взгляд, недостаточно хорошо коррелируют со спектрами C 1s, C K-XANES, а также ИК (рис. 20), а на рис. 24 те же спектры C 1s и O 1s образца ПГ280 разложены большим числом линий. Видимо, перепутаны линии (подписи) моно- и дисульфидных форм серы в спектрах РФЭС на рис. 40, *а* и *б*, и есть опечатка в энергии (должно быть, видимо, 161.2 вместо 164.2 эВ) на стр. 95.
2. При описании методики (в разделе 2.3) и результатов атомно-силовой микроскопии (рис. 25) автор пишет о «наконечнике» из Pt проволоки (стр. 49), а в подписи к рис. 25 (а-г) - о напряжении и токе на кантилере. Измерения проводили методом сканирующей туннельной микроскопии или АСМ?
3. В разделе 2.5, где автор излагает основы метода электрохимического импеданса, имеются неудачные формулировки и неверное использование терминологии и просто опечатки. На рис. 31 б, г и на рис. 58 б при отображении годографов (спектров импеданса в координатах Найквиста) не подписаны частоты для опорных точек. На рис. 31 отсутствуют результаты моделирования для сравнения с экспериментом, причем очевидно, что три звена в принятой эквивалентной схеме – слишком много (замечу, на рис. 58 их два).
4. К сожалению, механизм влияния проводящей добавки Super P в разделе 3.2.4 остался не изучен спектро- и микроскопическими методами. Также не даны природа и состав данной добавки, а только ссылка 187 (где указано, что добавка представляет собой аморфный углерод).
5. В диссертации имеются опечатки, стилистически неудачные выражения, ошибки пунктуации и т.п.; текст следовало вычитать более тщательно.

Несмотря на указанные непринципиальные, недочеты, диссертационная работа заслуживает, безусловно, положительной оценки как завершённое научно-квалификационное исследование, в котором решена существенная для физической химии задача – установлены закономерности формирования и строения гибридных материалов на основе перфорированного графена и наноразмерных слоев дисульфида молибдена как перспективного композита для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Актуальность проведенных исследо-

ваний, научная новизна полученных результатов и выводов, их практическая значимость, уровень апробации работы отвечают требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года; С.Г. Столярова, несомненно, заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Согласен на обработку персональных данных

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
(ИХХТ СО РАН)  Михлин Юрий Леонидович


660036, г. Красноярск,
Академгородок, 50, стр.24
E-mail yumikh@icct.ru,
Тел. +7 9135864948

20.11.2019 г.

Подпись Михлина Ю.Л. заверяю

Врио Ученого секретаря ИХХТ СО РАН,
кандидат химических наук



 Ю.Н. Зайцева