

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **СТОЛЯРОВОЙ СВЕТЛАНЫ ГЕННАДЬЕВНЫ** «Синтез гибридных материалов из  $\text{MoS}_2$  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

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются перспективными источниками питания различных устройств. Разработка новых более эффективных материалов, в том числе для анодов, представляет интерес для создания ЛИА с высокой емкостью. Перспективным направлением считается создание анодных материалов на основе композитов  $\text{MoS}_2$ /графеноподобный углерод. Такие материалы сочетают в себе высокую емкость и стабильность работы при циклировании в ЛИА. Композиты на основе перфорированного графена с вакансионными дефектами нанометрового размера представляют интерес как объект исследования влияния взаимодействия компонентов на обеспечение высокой дисперсности и стабилизации частиц  $\text{MoS}_2$  на графеновой поверхности. В связи этим, **актуальность работы** не вызывает сомнений.

Диссертационная работа изложена на 145 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, результатов и выводов, списка литературы из 189 источников.

Во **введении диссертации** показана актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. **Первая глава** посвящена литературному обзору, соответствующему теме работы. Показано, что разработка современных анодных материалов следует тенденции оптимизации морфологии поверхности и внутренней структуры композита для улучшения электрохимических свойств. Для улучшения емкости и стабильности ЛИА в качестве электродного материала было предложено использование композитов  $\text{MoS}_2$  и графеноподобного углерода, которые обладают емкостью, превышающую теоретическое значение для  $\text{MoS}_2$ , и характеризуются стабильностью работы. Показано, что взаимодействие между компонентами способствует высокой дисперсности и стабилизации частиц  $\text{MoS}_2$  на графеновой поверхности. Было отмечено, что новый класс материалов - перфорированный графен (ПГ) - обладает способностью быстро



пропускать через «отверстия» в графеновых плоскостях ионы лития при циклировании в ЛИА и активные углеродные атомы на краях таких дефектов будут являться активными центрами для взаимодействия с  $\text{MoS}_2$ . По литературным данным нет данных об исследовании композитов  $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$  для ЛИА. **Вторая глава** включает описание методик синтеза исследуемых материалов и инструментальных методов анализа, в том числе электрохимических измерений. Дано описание установки горячего прессования для синтеза гибридных материалов  $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ . **Третья глава** включает два основных раздела: **Первый** посвящен исследованию влияния условий синтеза, температуры отжига и условий горячего прессования на строение и электрохимические свойства ПГ в ЛИА. Показано, что степень упорядочения графеновых участков между отверстиями в ПГ зависит от состава исходного оксида графита и температуры его обработки в горячей концентрированной серной кислоте. Отжиг ПГ в инертной атмосфере позволяет удалить кислородные группы с границ вакансий, более эффективная диффузия через которые улучшает емкость ПГ в ЛИА. Обработка ПГ в горячем прессе в мягких условиях ( $600^\circ\text{C}$  и 100 бар) позволяет сохранить скорости диффузии лития через многоатомные вакансии. **Второй раздел** посвящен исследованию условий синтеза и соотношения компонентов на строение и электрохимические свойства гибридов. Тестирование гибридов в ЛИА показало, что оптимальное содержание  $\text{MoS}_2$  составляет 30 масс.%, при этом достигается максимальная емкость 591 и 408  $\text{mAч г}^{-1}$  при плотностях тока 0.1 и 1  $\text{A г}^{-1}$ . Анализ данных, полученных комплексом методов, показал, что приложение давления при синтезе гибридов  $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$  приводит к образованию более тонкослойного покрытия  $\text{MoS}_2$ , что дополнительно стабилизирует сульфид. Важно, что теоретические расчеты строения  $\text{MoS}_2$  и ПГ в совокупности с исследованием электронной структуры гибридов методами XPS и NEXAFS показали возможность образования связей  $\text{Mo}-\text{C}$ . Понижение температуры синтеза до  $400^\circ\text{C}$  уменьшает длину кристаллитов  $\text{MoS}_2$  до 10 нм и способствует образованию аморфного  $\text{MoS}_2$ , что приводит к низкой ёмкости гибрида  $\sim 300 \text{ mAч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Изменение состава электродного материала, а именно использование проводящей добавки (Super P), увеличивает ёмкость материала в три раза до  $900 \text{ mAч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотности тока 0.1  $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ . На примере гибрида, синтезированного при  $400^\circ\text{C}$  и давлении 100 бар, продемонстрировано увеличение ёмкости в течение 1000 циклов работы ЛИА при 0.5  $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$ .

По теме диссертации опубликовано 6 статей, из них пять статей в зарубежных рецензируемых журналах. Основные результаты работы были представлены докладами на 12 российских и международных конференциях.



Автореферат соответствует диссертации и в полной мере отражает ее содержание.

**Научная новизна работы** заключается в том, что соискателем впервые проведен синтез материалов  $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$  методом горячего прессования и также впервые представлены результаты по исследованию строения и свойств гибридных материалов на основе  $\text{MoS}_2$  и углеродной компонентой - перфорированный графен ( $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$ ). По данным расчетов функционала плотности и исследования электронной структуры гибридов методами NEXAFS и XPS показана возможность образования связей Mo-C между компонентами гибрида.

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений. Эксперименты выполнены с использованием комплекса современных исследовательских методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурные методы исследования (РФЭС, NEXAFS-спектроскопия, XPS).

Диссертационная работа имеет **практическую значимость**: Предложенные методика модификации ПГ отжигом или метод горячего прессования позволяют уменьшить необратимую емкость электрода и облегчить диффузию ионов лития. Разработан метод синтеза гибридных материалов  $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$  с приложением давления к смеси  $\text{MoS}_3/\text{ПГ}$  в процессе ее отжига. Для гибридных материалов  $\text{MoS}_2/\text{ПГ}$  значения удельной емкости составили  $900 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотности тока  $0.1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  и  $580 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотности тока  $0.5 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$  со стабильностью работы до 1000 циклов, что позволяет рассматривать полученные системы в качестве перспективных анодных материалов для ЛИА.

#### **Основные вопросы и замечания:**

1. Предельно возможные значения емкости, которые можно получить для чистых  $\text{MoS}_2$  и графита составляют 669 и 372  $\text{мАч}/\text{г}$ , соответственно. Перфорированный графит (ПГ), полученный в работе, имеет емкость 400  $\text{мАч}/\text{г}$ . Следовательно, композит состава  $0.3\text{MoS}_2\text{-}0.7\text{ПГ}$  должен иметь значения емкости около 520  $\text{мАч}/\text{г}$ . В связи с этим, вызывает вопрос о причинах появления чрезвычайно высоких значений удельной емкости полученных материалов, более 900  $\text{мАч}/\text{г}$ . Если этот эффект связан с влиянием границ раздела фаз, то за счет каких дополнительных электрохимически активных частиц, локализованных на границе раздела фаз, происходит обратимое введение столь большого количества лития в материал композита?



2. Не понятно, чем объясняется монотонный рост удельной емкости материала  $30\text{MoS}_2/\text{ПГ400a}$  при циклировании?

3. На рисунках 21 и 25 очень сложно разглядеть отверстия и оценить их размер.

4. Не ясно, как определялись значения времени диффузии  $t_D$ , представленные в Табл. 7 и 10, и как при этом учитывались геометрические параметры реальных образцов?

5. Имеется ряд непонятных терминов «гексагоны» (стр. 15), «потенциальное окно работы», «rounch» (с.18), «степень сворачивания ячейки» (с. 18), «состав графенового фрагмента  $\text{C}_{94}\text{H}_{24}$ » (с. 53), «полукруглая дуга», «двухслойная емкость», «частотная зависимость от концентрации частиц» (с. 60), «регионы с  $\pi$ -системой» (с.69) и др.

Представленные замечания имеют рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление о работе. Диссертация Столяровой С.Г. аккуратно оформлена, написана ясным языком и представляет собой законченное исследование, которое вносит свой вклад в исследование анодных материалов для ЛИА.

Считаю, что диссертационная работа «Синтез гибридных материалов из  $\text{MoS}_2$  и многослойного перфорированного графена методом горячего прессования для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов» отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Столярова Светлана Геннадьевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Уваров Николай Фавстович, доктор химических наук,  
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией  
неравновесных твердофазных систем ФГБУН «Институт  
химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения  
Российской академии наук» (ИХТТМ СО РАН)  
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.  
E-mail: [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru)



Подпись Н.Ф. Уварова удостоверяю  
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,  
доктор химических наук  
22.11.2019 г.



Т. П. Шахтшнейдер