

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ворфоломеевой Анны Андреевны** «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов» по специальности

### 1.4.4. Физическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук, профессора РАН **Басовой Тамары Валерьевны**, членов комиссии – доктора физико-математических наук **Козловой Светланы Геннадьевны**, доктора химических наук **Наумова Николая Геннадьевича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 14.12.2023 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ворфоломеевой Анны Андреевны** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение.**

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 25.01.2024 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 5 статьях, опубликованных **Ворфоломеевой Анной Андреевной** в рецензируемых международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 15 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет не менее 92 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИНХ СО РАН.
5. Диссертационная работа посвящена получению гибридных материалов фосфор-заполненных однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Заполнение фосфором осуществлялось ампульным методом испарения-конденсации при высокой температуре синтеза. Поскольку такой подход приводит не только к заполнению внутренних каналов ОУНТ, но и осаждению фосфора на внешней поверхности, в работе была подобрана эффективная методика очистки, позволяющая удалять фосфор, осаждающийся на поверхности ОУНТ. Предложенные методики синтеза и очистки позволили получить материал фосфор-заполненных ОУНТ с содержанием ~9 ат. % фосфора. С использованием набора физико-химических методов установлена структура фосфора внутри ОУНТ и выявлены взаимодействия между компонентами в материале. Было показано, что во внутренних полостях ОУНТ с диаметрами 1,6–2,9 нм формируется волокнистый фосфор, а взаимодействие ОУНТ с инкапсулированным фосфором приводит к переносу электронной плотности с углеродной нанотрубки на внутренний цепочечный фосфор. Из полученных гибридных материалов были изготовлены электроды и

исследованы электрохимические свойства в макетах литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Было показано, что внедрение 9 ат. % фосфора во внутреннюю полость ОУНТ обеспечивает удельную емкость 609 мАч/г в ЛИА при плотности тока 0,1 А/г, и материал сохраняет 92 % емкости в течение 1000 циклов при плотности тока 5 А/г.

С целью улучшения электрохимических свойств электродов путем облегчения диффузии лития в материал предложены две методики модификации ОУНТ – обработка ультразвуковыми волнами различной мощности и обработка горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в атмосфере аргона. Показано, что ультразвуковая обработка позволяет укоротить ОУНТ и увеличить содержание фосфора в 2 раза до 18 ат. %. Результаты электрохимического тестирования показали значения удельной емкости ~760 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г и высокую стабильность при долговременном циклировании. Предварительная обработка горячими минеральными кислотами приводит к расщеплению пучков и созданию дефектов в боковых стенках ОУНТ. При этом обнаружено влияние дефектов на формируемую внутри ОУНТ структуру фосфора с преимущественным образованием неупорядоченных кластеров.

Модельные *in situ* эксперименты по напылению лития показали, что фосфор, инкапсулированный в такие «дырявые» ОУНТ, более доступен для лития и усиливает взаимодействие лития с углеродным носителем, существенно снижая при этом диффузионный барьер для проникновения лития внутрь нанотрубки. Тестирование полученного гибридного материала с фосфором в качестве анода ЛИА показало значения емкости в 1,5–2 раза выше (~950 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г), по сравнению с материалом, в котором использовались ОУНТ без предварительной кислотной обработки.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Ворфоломеевой Анны Андреевны «Материалы из однослойных углеродных нанотрубок с фосфором для анодов литий-ионных аккумуляторов».
2. Утвердить официальными оппонентами:
  - **Кулову Татьяну Львовну**, доктора химических наук, доцента, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии, г. Москва;
  - **Красникова Дмитрия Викторовича**, кандидата химических наук, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», г. Москва.
3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»**.

 д.х.н., профессор РАН Басова Тамара Валерьевна

 д.ф.-м.н. Козлова Светлана Геннадьевна

 д.х.н. Наумов Николай Геннадьевич

Подписи Басовой Т.В.,  
Козловой С.Г., Наумова Н.Г. заверяю  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН

д.х.н. Герасько О.А.

  
17.03.2025

