

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.

Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phche.ac.ru; <http://www.phche.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор

А.К. Буряк

« 10 »

2026 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на
диссертационную работу

Загузиной Алены Андреевны «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов
литий- и натрий-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Дисульфид молибдена (MoS_2) давно привлекает внимание исследователей, как потенциальный активный материал для литий-ионных аккумуляторов. Ещё в 1987 году канадская компания “Moli Energy Ltd.” выпустила на рынок аккумуляторы с положительным электродом на основе дисульфида молибдена. Аккумуляторы имели ресурс более 100 циклов, но их надёжность оказалась недостаточной, и в начале 90-х годов серийный выпуск был прекращён. Однако работы по применению дисульфида молибдена в литий-ионных аккумуляторах продолжались, в основном, из-за его привлекательной теоретической удельной ёмкости по внедрению лития (669 мАч/г) и удачной слоистой кристаллической структурой, обеспечивающей, в принципе, достаточно быструю

твердофазную диффузию ионов лития и даже более крупных ионов натрия. Известные недостатки дисульфида молибдена, как электродного материала (низкая собственная и электронная проводимости, большие объёмные изменения при внедрении ионов щелочного металла, заметная растворимость продуктов токообразующих реакций), могут быть преодолены переходом к наноматериалам, повышением кристаллографической дефектности, а также созданием композитов с электропроводящими компонентами, в частности, углеродом. Именно такой подход использован в работе А.А. Загузиной, которая посвящена установлению взаимосвязей между параметрами синтеза методом быстрого термолиза, структурой, составом и электрохимическими характеристиками наноматериалов на основе MoS_2 в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах. Именно разработка условий синтеза для получения наноструктурированных материалов на основе MoS_2 с контролируемой морфологией, составом и структурой (дефектностью, ориентацией слоёв и ковалентным связыванием с восстановленным оксидом графита, как электропроводным компонентом) с целью повышения удельной ёмкости и стабильности анодов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов определяет **актуальность** рассматриваемой диссертационной работы.

Структура диссертации А.А. Загузиной традиционна. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), главы, посвящённой описанию результатов исследований (Глава 3), заключения, основных результатов и выводов, а также списка литературы (235 источников).

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, представлены научная новизна и положения, выносимые на защиту. **Глава 1** посвящена анализу литературы по металл-ионным аккумуляторам, структуре, методам синтеза и электрохимическим свойствам MoS_2 , а также гибридным материалам MoS_2 /восстановленный оксид графена. **Глава 2** содержит методики синтеза всех материалов, описание физико-химических методов исследования и электрохимических измерений, включая конструкцию ячейки для *in situ* и *operando* XANES.

Основные результаты работы представлены в **главе 3**. Первая часть главы 3 посвящена синтезу наноструктурированного MoS_2 быстрым термолизом (10–15 секунд) аэрогеля $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ в проточном высокотемпературном реакторе. Синтезы выполнены в атмосфере аргона в интервале температур от 400 до 700 °С. Исследовано влияние температуры термолиза на морфологию, структуру, состав и электрохимические свойства MoS_2 в литий-ионном аккумуляторе. Показано, что повышение температуры синтеза от 400 до 700 °С приводит к переходу от аморфной структуры к нанокристаллической; среднее число слоёв в стопках MoS_2 увеличивается от 3 до 7. Установлено, что образец, синтезированный при температуре 700 °С, демонстрирует высокую удельную ёмкость (1139 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ при плотности тока 0,1 А/г и 817 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ при 2 А/г) и стабильность в течение 70 циклов.

Во второй части главы 3 исследовано влияние атмосферы аммиака в реакторе на продукты быстрого термоллиза аэрогеля $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ при температурах 600 и 700 °C. Обнаружено увеличение содержания азота в решётке MoS_2 до 5 ат. % при температуре синтеза 600 °C. Легирование азотом в сочетании с образованными вакансиями серы приводит к сужению запрещенной зоны и увеличению интеркаляционной ёмкости по литию до 189 мА·ч/г, что превышает теоретическое значение для MoS_2 (167 мА·ч/г).

Третья часть главы 3 описывает результаты синтеза гибридных материалов MoS_2 /восстановленный оксид графена быстрым термоллизом смешанного аэрогеля $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и оксида графена при температурах 400, 600 и 700 °C с номинальным массовым соотношением компонентов 1:1, 2:1 и 3:1. Установлено, что повышение температуры синтеза до 700 °C приводит к переходу от преимущественно параллельной ориентации слоев MoS_2 относительно графеновых листов к нормальной ориентации. Методами РФЭС и спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) продемонстрировано образование ковалентных связей на интерфейсе MoS_2 /восстановленный оксид графена. Оптимальные электрохимические характеристики как в литий-ионных, так и в натрий-ионных аккумуляторах достигнуты при температуре синтеза 600 °C и номинальном массовом соотношении MoS_2 : восстановленный оксид графена = 3:1. Удельная ёмкость данного гибридного материала в литий-ионном аккумуляторе составила 576, 970, 710 и 492 мА·ч/г при плотностях тока 0,1, 2, 5 и 10 А/г, соответственно, а в натрий-ионном аккумуляторе – 583, 434 и 368 мА·ч/г при 0,1, 2 и 5 А/г, соответственно, после более 180 циклов.

Наконец, в четвертой части главы 3 представлены результаты *in situ* и *operando* XANES исследований анода MoS_2 /восстановленный оксид графена в натрий-ионном аккумуляторе. Для этих экспериментов сконструирована герметичная электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным майларовым окном. Показано, что при первом разряде НИА электронная плотность от интеркалированного натрия равномерно перераспределяется между атомами серы и молибдена, а реакция конверсии интеркалата до металлического молибдена и сульфида натрия не происходит. Частичное сохранение 2H- MoS_2 наряду с образовавшейся 1T-фазой обусловлено стабилизирующим эффектом восстановленного оксида графена.

Диссертационная работа завершается **заключением**, в котором кратко изложены основные результаты. Следует подчеркнуть, что **основные результаты и выводы** сформулированы ясно и компактно, они полностью соответствуют поставленным задачам.

Диссертационная работа А.А. Загузиной характеризуется целостностью, поскольку основным объектом исследования являются наноструктурированные материалы на основе MoS_2 и их гибриды с восстановленным оксидом графена, продуманной концепцией модификации структуры и состава для улучшения электрохимических характеристик и систематичностью экспериментальных исследований. Основные результаты работы имеют значимость для физической

химии и химии наноматериалов в части синтеза MoS_2 с регулируемой структурой, составом и электрохимическими свойствами. Следует отметить следующие **новые научные результаты**, важные для дальнейшего развития данного направления исследований:

1. Показана эффективность одностадийного метода синтеза наноструктурированных материалов на основе MoS_2 быстрым термолизом аэрогелей прекурсоров.

2. Исследовано влияние восстановительной атмосферы аммиака в процессе термолиза на химический состав, морфологию и электронные свойства MoS_2 , а также на его электрохимические характеристики при интеркаляции лития.

3. Получены гибридные материалы MoS_2 /восстановленный оксид графена с ковалентным связыванием компонентов и управляемой ориентацией слоев в зависимости от температуры синтеза. Определены оптимальные условия (температура и соотношение компонентов), обеспечивающие высокие электрохимические показатели анодных материалов в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах.

4. Исследованы изменения электронной структуры и фазового состава гибридного материала MoS_2 /восстановленный оксид графена в процессе первого разряда в натрий-ионном аккумуляторе с использованием методов рентгеновской спектроскопии XANES и РФЭС. Сконструирована ячейка для *in situ* и *operando* исследований материала анода.

Надёжность и достоверность полученных результатов обусловлена использованием широкого набора современных методов физико-химического исследования, включая сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, элементный CHNS анализ, рентгеновскую спектроскопию краевого поглощения (XANES), синхронный термический анализ, а также электрохимических методов (гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия). Данные, полученные разными методами, согласованы, а выводы, сделанные на основе анализа этих данных, не противоречат информации, имеющейся в научной литературе по теме исследования. Основные результаты диссертационной работы обсуждены на 16 российских и международных научных форумах и опубликованы в 5 статьях в рецензируемых зарубежных журналах, индексируемых Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК.

Практическая значимость диссертационной работы А.А. Загузиной состоит, прежде всего, в разработке методик направленного синтеза наноматериалов на основе MoS_2 . Предложенный метод быстрого термолиза аэрогелей $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ /оксид графена позволяет получать электродные материалы для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов с высокой пористостью и дисперсностью наночастиц MoS_2 . Установленные взаимосвязи между параметрами синтеза (температура, газовая атмосфера, соотношение компонентов), структурными характеристиками и

электрохимическими свойствами могут служить методической основой для дизайна наноматериалов на основе сульфидов переходных металлов. Сконструированная ячейка для *operando* XANES-исследований применима для изучения широкого круга электродных материалов в металл-ионных аккумуляторах, включая системы на основе других сульфидов, оксидов и фосфидов переходных металлов. Достигнутые значения удельной ёмкости являются одними из лучших, представленных в литературе для гибридных материалов на основе MoS_2 и восстановленного оксида графена.

Замечания по диссертации

1. Максимальная теоретическая ёмкость при литировании или натрировании дисульфида молибдена (с образованием Mo и Li_2S или Na_2S) составляет 669 мАч/г. Поэтому приведенные в разделах 3.1.1.2, 3.2.1.2 и 3.2.2.2 значения около 1000 мАч/г включают значительную долю необратимой ёмкости, связанной, в частности, с восстановлением электролита. Тем более, что в разделе 3.1.2.2 для образцов как допированных, так и не допированных азотом, приведены гораздо меньшие значения ёмкости.

2. Не очень хорошо проводить электрохимические исследования в двухэлектродных ячейках. При гальваностатических измерениях не учитываются омические потери, а при импедансных измерениях не учитывается импеданс противоэлектрода.

3. На всех графиках зависимости напряжения от ёмкости размерность напряжения должна быть в «В» без указания электрода сравнения.

4. Импедансные измерения проводили на образцах, которые имели разную истинную площадь поверхности, поэтому рассчитанные параметры эквивалентной схемы следовало бы приводить с учетом истинной площади поверхности этих образцов. Также следовало указать при каком потенциале измеряли импеданс.

5. Хотя диссертация написана и оформлена достаточно хорошо, её текст не свободен от неудачных выражений, например, «оптическое окно» для рентгенопрозрачного окна, «наилучшая удельная ёмкость», «медленная кинетика», «быстрая скорость». Кроме того, встречаются неточности, например, при литировании кремния до состава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ его ёмкость составляет не 4200, а 3590 мАч/г; гидрофобность графена не препятствует его использованию в апротонных растворах; угол наклона линейного участка диаграммы Найквиста никак не связан с коэффициентом диффузии.

Приведенные замечания, в основном, носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Работа выполнена на высоком научном уровне, результаты тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены.

Диссертационная работа Загузиной Алены Андреевны «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов» соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки): п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»

В целом диссертационная работа Загузиной А.А. представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне, и соответствует требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Загузина Алена Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании секции «Электрохимия» при Учёном совете ИФХЭ РАН «8 сентября» 2026 г., протокол № 7.

Отзыв подготовила:

Доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия),
доцент, главный научный сотрудник,
заведующая лабораторией процессов
в химических источниках тока
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН



Кулова Татьяна Львовна
09.09.2026 г.

119071 г. Москва,

Ленинский проспект, 31, корп. 4.

Тел. : +7 910 444 9287;

e-mail: tkulova@mail.ru

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись д.х.н. Куловой Т.Л. заверяю:

Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН к.х.н.



Варшавская И.Г.

09.09.2026 г.