

ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Диссертационная работа Загузиной А.А. направлена на установление взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой и составом наноматериалов на основе дисульфида молибдена (MoS_2) и их электрохимическими характеристиками в литий-ионных (ЛИА) и натрий-ионных аккумуляторах (НИА). MoS_2 - представитель семейства слоистых дихалькогенидов переходных металлов – является одним из наиболее востребованных 2D материалов. В настоящее время MoS_2 широко применяется в качестве смазочного материала в технике и катализатора в процессах гидродесульфирования нефти. Кроме того, наряду с графеном, он активно исследуется как материал, перспективный для создания прорывных технологий в различных областях, включая энергетику. Интерес к MoS_2 обусловлен его слоистой структурой, наличием полупроводящих и проводящих структурных модификаций, возможностью образовывать наноразмерные частицы различной морфологии и способностью участвовать в реакциях интеркалирования. К настоящему времени показана перспектива использования MoS_2 для создания электронных и оптоэлектронных устройств, сенсоров и электрокатализаторов. В данной диссертационной работе наноматериалы на основе MoS_2 исследованы в качестве анодов ЛИА и НИА. Металл-ионные, и прежде всего литий-ионные, аккумуляторы к настоящему времени занимают лидирующие позиции в обеспечении потребностей в перезаряжаемых источниках энергии. Их применение неуклонно растет, при этом постоянно повышаются и требования к их эксплуатационным характеристикам, в частности, удельной емкости и стабильности в отношении токовой нагрузки. Дальнейшее улучшение этих характеристик во многом зависит от совершенствования анодных материалов данных источников энергии. Поэтому разработка эффективных анодов, обеспечивающих высокую ёмкость и длительный срок службы таких устройств, несомненно, является **актуальной** проблемой, на решение которой направлено данное диссертационное исследование.

Научная новизна работы. В основу работы положена оригинальная идея об использовании термического разложения аэрогеля тетратиомолибдата аммония в режиме интенсивного короткого нагрева для получения нанодисперсного дисульфида молибдена, необходимого для создания электродного материала. Развивая эту идею, автор вводит в состав аэрогеля также оксид графена, который в процессе термообработки превращается в графеновый компонент анодного материала и связывается с MoS_2 . Этот креативный подход к получению нанокомпозитных электродных материалов выгодно отличается от известных из литературы универсальностью и относительной простотой. При этом он предоставляет возможности для направленного влияния на состав и структуру наноматериала путем изменения состава аэрогеля, температуры разложения и газового состава атмосферы в реакторе. Так, в работе установлено, что повышение температуры синтеза от 400 до 700 °C приводит к переходу от аморфной структуры материала к нанокристаллической и увеличению числа слоев в формирующихся стопках MoS_2 до 7. Показано, что проведение термолиза в атмосфере аммиака обеспечивает встраивание азота в анионную подрешетку MoS_2 (3–5 ат.%) и образование вакансий серы, что в совокупности приводит к сужению

запрещенной зоны и повышению интеркаляционной емкости. С использованием данной методики разработан одностадийный метод синтеза гибридных материалов MoS₂/восстановленный оксид графена (ВОГ) с ковалентным связыванием компонентов. Обнаружено, что повышение температуры синтеза до 700 °С приводит к переходу от преимущественно параллельной ориентации слоев MoS₂ относительно графеновых листов к вертикальной. Определены оптимальные условия синтеза (температура, массовое соотношение компонентов), обеспечивающие наиболее высокие значения удельной емкости в ЛИА (1576 мАч·г⁻¹ при 0,1 А·г⁻¹ после 400 циклов) и НИА (583 мАч·г⁻¹ при 0,1 А·г⁻¹ после 300 циклов), превышающие значения емкости большинства родственных материалов. Сконструирована оригинальная электрохимическая ячейка с рентгенопрозрачным майларовым окном для *in situ* и *operando* XANES исследований, с помощью которой зафиксировано перераспределение электронной плотности между атомами серы и молибдена при интеркаляции натрия и показано, что графеновый компонент стабилизирует структуру MoS₂ за счет образования с ним ковалентных связей.

Обоснованность научных положений и выводов базируется на комплексном использовании современных физико-химических методов анализа. Автором применены: порошковая рентгеновская дифракция для контроля фазового состава, просвечивающая и растровая электронная микроскопия для изучения морфологии, элементный анализ для определения химического состава, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для анализа химического состояния элементов, а также термогравиметрический анализ и низкотемпературная адсорбция азота (метод БЭТ) для изучения процесса разложения аэрогелей и оценки удельной поверхности материалов. Для исследования локальной электронной структуры графена и его связывания с MoS₂ применена спектроскопия потерь энергии электронов. Дополнительно для исследования электронной структуры гибридного электродного материала в процессе электрохимического циклирования использована рентгеновская спектроскопия поглощения. Электрохимические свойства исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и спектроскопии электрохимического импеданса. Комплексный характер полученной информации, безусловно, повысил глубину и надежность интерпретации результатов.

Структура и содержание диссертации соответствуют классическим стандартам. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и положения, выносимые на защиту, а также указан личный вклад автора.

Первая глава представляет собой подробный литературный обзор, в котором проанализированы современные подходы к синтезу и модификации MoS₂, рассмотрены механизмы электрохимических процессов в анодах на его основе, а также систематизированы данные о нанокompозитных материалах MoS₂/графен. Обзор дает ясное и четкое представление о состоянии дел в области диссертационного исследования и демонстрирует высокую научную эрудицию автора. Проведенный анализ литературы позволил обоснованно выбрать направление исследований и четко сформулировать его цели в последнем разделе данной главы.

Во второй главе подробно описаны использованные реактивы и оборудование, приведены методики синтеза всех полученных материалов, включая синтез прекурсоров,

приготовление аэрогелей и их быстрый термолиз в заданной газовой атмосфере. Тщательное описание условий и деталей проведения химических экспериментов показывает внимательное отношение автора к этой части работы и подтверждает, что она выполнена на высоком экспериментальном уровне. Также детально изложены условия проведения физико-химических и электрохимических измерений. При этом диссертант не ограничивается простым перечислением использованных физических методов и условий съемки, а дает углубленное описание способов анализа полученной информации, что, несомненно, создает фундамент для эффективного применения физических методов в данном исследовании. Стоит отметить, что некоторые из планируемых к решению научных задач требуют также инженерных решений, поэтому закономерно, что в этой части работы приводится подробное описание конструирования и сборки электрохимических ячеек, в том числе ячейки для *in situ* исследований методом XANES.

Третья глава является основной и содержит глубокий анализ взаимосвязи «структура-свойства» для синтезированных анодных материалов. В ней исследовано влияние условий термолиза прекурсоров на фазовый состав конечного материала, структурно-морфологические особенности его частиц, образование химических связей между сульфидными и углеродными компонентами. Выявлены особенности взаимной ориентации слоев MoS_2 и графена, их топологической и химической дефектности, строения интерфейсной зоны и даже визуализирован характер встраивания MoS_2 между графеновыми слоями. Все эти параметры подвергаются тщательному анализу с точки зрения их влияния на электрохимические характеристики материалов. Электрохимические свойства изучены подробнейшим образом с применением самых современных методик, включая выявление вкладов электрохимических процессов в накопление заряда. Это позволило автору получить информацию о протекающих на электродах редокс-реакциях и, что особенно ценно, о динамике изменения их энергетической значимости в процессе длительного циклирования. Важно отметить, что систематическая и целенаправленная работа по созданию гибридных материалов на основе MoS_2 и графена увенчалась несомненным успехом автора – ею были получены электроды, демонстрирующие одни из лучших показателей удельной емкости в ЛИА и НИА для этого семейства материалов в широком диапазоне плотностей тока. Последняя часть третьей главы представляет результаты *in situ* и *operando* XANES исследований лучшего анода из гибридного материала в НИА с использованием сконструированной ячейки.

В заключении кратко изложены основные результаты работы. **Выводы** сформулированы четко и лаконично, они полностью соответствуют поставленным задачам. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физической химии наноструктурированных материалов, а именно в понимание взаимосвязей между параметрами синтеза, структурой и электрохимическими свойствами материалов на основе дисульфида молибдена. Установленные закономерности легирования азотом и образования ковалентных связей на интерфейсе MoS_2/BOG могут служить основой для направленного дизайна анодных материалов с заданными характеристиками. С практической точки зрения важно, что достигнутые значения удельной емкости позволяют рассматривать полученные материалы в качестве перспективных кандидатов для создания аккумуляторов нового поколения, а разработанные методики синтеза могут быть относительно просто масштабированы.

Сконструированная ячейка для *in situ* и *operando* XANES исследований применима для изучения широкого круга электродных материалов металл-ионных аккумуляторов и, как можно ожидать, будет востребована в будущих исследованиях в данной области науки.

Автор корректно интерпретирует экспериментальные данные, выводы базируются на достоверных и воспроизводимых результатах, что подтверждается, в том числе, согласованностью результатов, полученных разными физико-химическими методами.

Диссертационная работа изложена грамотно и понятно. В тексте встречается незначительное количество опечаток, которые не влияют существенным образом на впечатление от прочтения и не вносят недопонимания.

Серьезных **замечаний** к диссертационной работе А.А. Загузиной нет. Допущенные в ней упущения, перечисленные ниже, немногочисленны и, в основном, могут быть отнесены к погрешностям в оформлении.

1) 1Т фаза дисульфида молибдена с октаэдрическим полиэдром в тексте диссертации несколько раз называется тетрагональной. Однако, согласно данным монокристалльного РСА, эта известная структура описывается пространственной группой, которая относится к тригональной сингонии (Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 130, 1246).

2) Непонятна формулировка на с.83 о том, что образец АТМ600, полученный пиролизом аэрогеля при 600 °С, близок по составу к идеальному MoS_2 , тогда как данные элементного состава поверхности образца по РФЭС в таблице 5 фиксируют недостаток серы и дают соотношение S/Mo, близкое к 1,4, а данные объемного химического анализа в таблице 6 говорят об избытке серы и соотношении S/Mo около 2,5. Надо отметить, что нестехиометричность и негомогенность материала сами по себе не являются недостатками, напротив, они, очевидно, и придают ему уникальные электрохимические свойства, что было успешно продемонстрировано в работе.

3) Отнесение малоинтенсивного дублета в спектре Mo 3d образца 2/MoS₂/G (рис. 37в, с.116) к связи Mo-C представляется спорным, тем более что соответствующий компонент в спектре C 1s не наблюдается. Упомянутый дублет, сдвинутый в сторону меньших энергий по сравнению с основным на 0,2 эВ, может быть, по-видимому, отнесен к краевым атомам Mo, имеющим иное окружение серой, чем на базальной поверхности, что согласуется с литературными данными, например, приведенными в ссылке 183 диссертации.

4) В изложении работы встречается несколько неудачных словосочетаний. Так, при перечислении сложных эфиров угольной кислоты на с.19 используется наименование “карбонат винилена”, вместо которого было бы лучше использовать “виниленкарбонат” по аналогии с остальными. Кроме того, неудачным представляется сочетание “синтетический воздух” в подписи к рис. 47.

5) Интересные результаты, полученные в работе, как это часто бывает, инициируют вопросы для будущих исследований. Так, с использованием метода XANES автором показано, что при интеркаляции ионов Na^+ в анод MoS₂/BOГ в первом цикле не происходит реакции конверсии с образованием металлического молибдена. Возникает вопрос, можно ли ожидать его появления в этой же системе при дальнейшем циклировании и можно ли его обнаружить в таком случае с использованием того же метода?

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление о работе. Работа является завершенным, хорошо продуманным и тщательно выполненным научным исследованием, которое позволило получить новые важные результаты.

Результаты работы опубликованы в пяти статьях в ведущих рецензируемых международных журналах (Carbon, Journal of Alloys and Compounds, Nanomaterials и др.) и апробированы на российских и международных конференциях.

Диссертация Загузиной Алены Андреевны на тему «Наноструктурированные материалы на основе MoS_2 для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ (утверждено постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 16.10.2024 г.), а ее автор, Загузина Алена Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (по специальности
02.00.08 – химия элементоорганических соединений)

Старший научный сотрудник

Лаборатории рентгеноструктурных исследований

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук»

(ИНЭОС РАН)



Голубь Александр Семенович

01.10.2026 г.

Согласен на обработку персональных данных.

Контактные данные:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: +7 (499) 135-92-02;

e-mail: golub@ineos.ac.ru

Подпись Голубя А.С. заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН ИНЭОС РАН

Кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.

01.10.2026 г.