

ОТЗЫВ официального оппонента о диссертации
на соискание ученой степени кандидата химических наук
Бобылёвой Зои Владимировны
на тему: «Неграфитизируемый углерод как анодный материал для
натрий-ионных аккумуляторов»
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Кандидатская диссертация Зои Владимировны Бобылёвой посвящена синтезу и исследованию неграфитизируемого углерода, а также его применению в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов (НИА). **Актуальность** данной темы не вызывает никаких сомнений: стоя на пороге четвертого энергоперехода, человечество нуждается в эффективных в системах накопления энергии, среди которых электрохимические играют все большую и большую роль. Металл-ионные аккумуляторы все больше диверсифицируются под различные задачи, и несмотря на то, что наибольшее распространение сегодня имеют литий-ионные системы, исследования и разработка НИА набирают все большие обороты в связи с большей доступностью натрия.

Крайне важной задачей является поиск анодного материала для НИА, так как графит, используемый в качестве анодный материала в литий-ионных системах, не подходит для НИА. Так как неграфитизируемый углерод представляет собой целое семейство углеродных материалов, которые объединяет лишь отсутствие дальнего порядка в структуре и неспособность превращаться в графит при высокотемпературной обработке, идентификация пригодных для использования в натрий-ионных батареях материалов представляет собой отдельную важную задачу.

Диссертация построена по классической схеме. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и четырех приложений. Общий объем диссертации – 113 страниц, включая 47 рисунков и 3 таблицы. Основная часть работы (без списка литературы и приложений) изложена на 92 страницах, в списке литературы 216 источников.

Во введении определены актуальность, цель и задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, ключевые результаты, положения, выносимые на защиту, личный вклад соискателя.

Глава «Литературный обзор» содержит обзор современных публикаций, посвященных исследованиям, близким по теме к диссертации, описан принцип работы натрий-ионного аккумулятора, требования, которые предъявляют к работе катодных и анодных материалов. Описано состояние работ по применению углеродных материалов как анодных материалов. Также представлен обзор по особенностям микроструктуры неграфитизируемого углерода и по подходам к его синтезу. Подробно рассмотрены опубликованные в литературе результаты исследований механизма электрохимического взаимодействия ионов Na^+ с неграфитизируемым углеродом.

В главе «**Экспериментальная часть**» описаны использованные реактивы и оборудование, а также методика синтеза образцов неграфитизируемого углерода из глюкозы. Описаны методы физико-химического исследования образцов до и после карамелизации глюкозы (первой стадии синтеза), а также синтезированных образцов неграфитизируемого углерода. Электрохимические свойства полученных материалов исследовали методами гальваностатического циклирования и линейной вольтамперометрии. Механизм электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии в режиме *operando*, а также методами МУРР и СПЭМ-ДФК в режиме *ex situ*.

Глава «Результаты и обсуждение» включает в себя 6 основных разделов. В первом разделе, «Стадии карамелизации и карбонизации при получении неграфитизируемого углерода», изложены результаты комплексного исследования образцов, полученных после первой и второй стадии синтеза. Второй раздел, «Микроструктура неграфитизируемого углерода» посвящен исследованию особенностей микроструктуры неграфитизируемого углерода в зависимости от условий синтеза. Третий раздел представляет взаимосвязь «условия синтеза – морфология – микроструктура – электрохимические свойства». Четвертый раздел посвящен кинетике электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия, механизму накопления заряда в неграфитизируемом углероде рассматривается с точки зрения кинетики электрохимических процессов. Пятый раздел, «Исследование электрохимического

взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия», посвящен исследованию микроструктурных изменений неграфитизируемого углерода в ходе заряда-разряда с помощью *ex situ* и *operando* (непрерывный режим съемки) экспериментов. Последний раздел этой главы, «Модель внедрения ионов натрия в неграфитизируемый углерод», собирает воедино результаты предыдущих разделов, в нем сделана попытка ответить на фундаментальные вопросы о механизме запасания энергии в неграфитизируемом углероде.

Проведенные автором исследования позволили получить ряд новых, имеющих **важное фундаментальное и практическое значение**, среди которых можно особо отметить то, что автор предложил оригинальную обобщенную модель электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде при электрохимическом внедрении в него натрия, а также отметил роль поверхностно-контролируемых процессов, протекающих в ходе электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода.

Результаты работы прошли апробацию на 11 международных научных конференциях, опубликованы в 3 статьях в рецензируемых изданиях, включая такие авторитетные как *Electrochimica Acta*. Диссертация выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития химии твердого тела. **Новизна, обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и выводов не вызывают сомнений.**

По диссертации могут быть сделаны следующие замечания:

1. В главе 4 автор оперирует таким понятием, как «макропористость». Несмотря на то, размер крупных пор определен из данных растровой электронной микроскопии для различных образцов, в работе нет количественного описания количества таких крупных пор. В связи с этим, выражения вроде «образцы... отличались значительной макропористостью» представляются неудачными.
2. В работе автором выполнен термический анализ прекурсоров, скорость нагрева при этом составляла 10 град/мин. При этом в ходе синтеза

образцов использовали нагрев со скоростью 2 град/мин в ходе предобработки, 80 и 200 град/час в ходе основной обработки до 400 до 1300°C, соответственно. Почему анализ и синтез были выполнены при различных скоростях нагрева? Следует пояснить, каким образом были выбраны скорости нагрева в ходе синтеза.

3. В обсуждении рисунка 32 автор говорит о колоколообразном характере зависимости содержания кислорода и определяемой из данных спектроскопии КР степени разупорядоченности. Однако, в особенности для степени разупорядоченности, экстремум на кривой слабо выражен. Для большей убедительности следовало бы привести ошибки для экспериментальных точек, тем более что спектры КР регистрировали с множества различных точек образца.
4. В главе 4.6 обсуждается модель внедрения натрия в структуру неграфитизируемого углерода. Автор аргументировано приводит последовательность стадий, которые предположительно протекают в ходе соответствующего электрохимического процесса. Одна явным образом ответа на вопрос, попадает ли натрий в закрытые поры материала, и если да, то каким образом, не дается. Если это диффузионный механизм, то каковы ожидаемые коэффициенты диффузии для ионов натрия в таком материале?

Указанные замечания не умаляют ценности работы, которая представляет очевидный интерес для специалистов в области химии твердого тела, а также электрохимического материаловедения. Следует особо отметить, что по результатам работы опубликовано 3 статьи в международных журналах. Это позволяет судить о высокой оценке со стороны международного научного сообщества. Материалы также представлялись на нескольких крупных международных научных мероприятиях.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском

государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.


Таким образом, соискатель Бобылёва Зоя Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук

заведующий лаборатории химических источников тока Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.И. Семенова Российской академии наук

ИТКИС Даниил Михайлович



22.11.2022

Контактные данные:

тел.: 7(495) 939 79 59, e-mail: d.itkis@chph.ras.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 — Химия твердого тела, 02.00.05 — Электрохимия

Адрес места работы: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

тел: 7(495) 939 79 59, e-mail: d.itkis@chph.ras.ru

Подпись сотрудника Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.И. Семенова Российской академии наук Д.М. Иткиса удостоверяю:
учёный секретарь ФИЦ ХФ РАН
к.ф.-м.н.



/ М.Н. Ларичев

2022