

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»

Диссертационная работа Бобылёвой Зои Владимировны посвящена синтезу и всестороннему исследованию неграфитизируемого углерода, а также его применению в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Актуальность данной работы не вызывает сомнения, т.к. рост энергопотребления требует развития и совершенствования технологий хранения энергии. На мировом рынке энергопотребления доминируют технологии литий-ионных аккумуляторов, но стоимость лития довольно высока и его запасы не безграничны. Замена лития на натрий является крайне перспективным подходом благодаря низкой стоимости последнего и широкой распространенности в земной коре. Для создания полноценных натрий-ионных аккумуляторов крайне важным является разработка анодного материала, т.к. графит, традиционный анодный материал литий-ионных аккумуляторов, не подходит для использования в НИА. Среди различных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов наибольший интерес вызывают углеродные материалы, способные к обратимому электрохимическому взаимодействию с ионами натрия, такие как неграфитизируемый углерод. Неграфитизируемый углерод демонстрирует высокие удельные емкости (больше 250 мАч г^{-1} , однако механизм взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом исследован недостаточно подробно, а многие имеющиеся данные противоречивы, что связано со сложным строением данного материала). В связи с этим, работа Бобылевой З. В., посвященная исследованию неграфитизируемого углерода на

основе глюкозы как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов, несомненно, отвечает критерию **актуальности**.

Соискатель сосредоточил свои усилия на решении непростой задачи: установлении взаимосвязи между условиями синтеза, микроструктурой и электрохимическими свойствами неграфитизируемого углеродного материала. Следует отметить **научную новизну** полученных в работе результатов. В работе впервые показано, что изменяя температуру синтеза, при которой происходит образование неграфитизированного углерода из глюкозы, можно достаточно хорошо контролировать микроструктуру материала. Фактически предпринята успешная попытка установления взаимосвязи условий синтеза, микроструктуры и электрохимических свойств неграфитизированного углерода. Разработанная методика синтеза из глюкозы, позволяющая получать анодные материалы с удельной емкостью не менее 300 мАч г⁻¹ и работоспособность материала в полных ячейках, продемонстрированная в работе, указывают на высокую **практическую значимость** полученных результатов.

Диссертация Бобылевой З. В. по содержанию соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трёх глав, списка из 216 цитируемых источников литературы и четырех приложений. Работа изложена на 113 страницах, включая список сокращений и условных обозначений, содержит 3 таблицы и 47 рисунков.

Во введении диссертационной работы обоснована актуальность постановки работы, основные цели и задачи, сформулирована новизна, практическая значимость и научная новизна, обозначены основные положения, выносимые на защиту, и личный вклад соискателя

Первая глава, «Литературный обзор», содержит **подробный обзор** современных публикаций, посвященных исследованиям, близким по теме к диссертации, описан принцип работы натрий-ионного аккумулятора,

требования, которые предъявляются к работе катодных и анодных материалов.

Проанализировано состояние работ по применению углеродных материалов в качестве анодных материалов в натрий-ионных аккумуляторах. Также представлен обзор особенностей микроструктуры неграфитизируемого углерода и подходов к его синтезу. Подробно рассмотрены опубликованные в литературе результаты исследований механизма электрохимического взаимодействия ионов Na^+ с неграфитизируемым углеродом.

Во второй главе описаны методы получения и исследования материалов на основе неграфитизируемого углерода из глюкозы. Стоит отметить использование широкого комплекса физико-химических методов анализа: рентгеновская дифракция, КР-спектроскопия в режиме *operando*, МУРР и СПЭМ-ДФК в режиме *ex situ*, а также импедансная спектроскопия, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Третья глава диссертационной работы включает в себя 6 основных разделов. В первом разделе, «Стадии карамелизации и карбонизации при получении неграфитизируемого углерода», подробно изложены результаты исследования образцов, полученных после первой (карамелизация) и второй стадии синтеза. Во втором разделе приведены результаты по исследованию особенностей микроструктуры неграфитизируемого углерода в зависимости от условий синтеза. В третьем разделе на основании полученных результатов автор прослеживает взаимосвязь «условия синтеза – микроструктура – электрохимические свойства». В четвертом разделе рассматривается кинетика электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия. В пятом разделе, приведены результаты по исследованию микроструктурных изменений неграфитизируемого углерода в ходе заряда-разряда с помощью *ex situ* и *operando* (непрерывный режим съемки) экспериментов. В последнем, шестом, разделе автор на основании анализа литературных данных и полученных результатов предлагает механизм запасания энергии в неграфитизируемом углероде.

При выполнении диссертационной работы автором проведена большая работа по исследованию взаимосвязи между микроструктурой и электрохимическими свойствами неграфитизируемого углеродного материала, полученного из глюкозы. На основании полученных результатов разработаны подходы, позволяющие целенаправленно контролировать микроструктуру неграфитизированного углерода, прекурсором которого является глюкоза. Предложена интересная модель электрохимических процессов, протекающих в неграфитизируемом углероде при интеркаляции-деинтеркаляции ионов Na^+ . Полученные результаты, несомненно, имеют большое фундаментальное и практическое значение, а также являются весьма полезными с точки зрения включения их в современные лекционные курсы по химии твердого тела. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, являются обоснованными, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

В целом, работа является законченным исследованием, а положения, выносимые на защиту, полностью отражают основные результаты диссертационного исследования. Сделанные на основании экспериментальных результатов выводы не вызывают сомнений. Автореферат дает полное представление о содержании диссертации.

При общей положительной оценке работы стоит сделать несколько замечаний.

1. При ознакомлении с диссертационной работой не хватает схем химических превращений, которые могут происходить при карамелизации и карбонизации глюкозы. Моносахариды являются довольно популярным объектом для получения неграфитизированных материалов, поэтому в обзоре литературы следовало бы уделить внимание рассмотрению вопросов синтеза неграфитизируемого материала из глюкозы и моносахаридов.

2. Трудно согласится с использованием термина «морфология», т.к. из данных на стр. 57 (рис. 24) и стр. 58 (рис. 25) не совсем понятно, какую морфологию автор имеет в виду.

3. На стр. 60 и стр. 61 автор вводит понятие «степень сшивки» прекурсора, но не приводит доказательств «сшивки». Обычно при карамелизации глюкозы образуются разветвленные продукты.

4. В разделе 4.3.2. в таблице 1 представлены все основные характеристики исследуемых образцов, но практически отсутствует анализ и выводы из данных таблицы.

5. Текст работы местами содержит не совсем удачные выражения: «встречаются работы», «процесс формовки металл-ионных аккумуляторов», «работа коллаборации групп».

6. Для пор радиусом 1 нм более правильно применять термин нанопоры, а не микропоры.

Конечно, эти замечания не снижают общего хорошего впечатления, сложившегося после ознакомления с рецензируемой работой, которая представляет очевидный интерес для специалистов в области химии твердого тела, а также электрохимического материаловедения. Диссертация выполнена на высоком экспериментальном уровне, *новизна, обоснованность и достоверность* полученных в работе результатов и выводов не вызывают сомнений.

Результаты работы прошли апробацию на 11 международных научных конференциях, опубликованы в 3 статьях в международных рецензируемых журналах. Это позволяет судить о высокой оценке работы со стороны международного научного сообщества.

Оценивая диссертационную работу Бобылевой З.В. в целом, считаю, что она является законченной научно-квалификационной работой, имеющей высокую научную новизну и практическое значение, отвечающей 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:

доктор химических наук
заведующий кафедрой коллоидной химии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова»

СЕРГЕЕВ Владимир Глебович



21.11.22

Контактные данные:

тел.: 7(495)9391031, e-mail: sergeyev@genebee.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06 — Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Адрес места работы: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр. 3,
химический факультет

тел: 7(495)9391031, e-mail: sergeyev@genebee.msu.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московского
государственного университета имени М.В. Ломоносова» В.Г. Сергеева
удостоверяю:

