

**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 твер-**  
**дого тела»**

Металл-ионные батареи уже вошли в широкую практику, в которой представлены, однако, только разновидностью литий-ионных батарей. При этом замена лития на следующей в группе I щелочной металл, – натрий, является перспективной благодаря широкой распространенности натрия в земной коре и его низкой стоимости по сравнению с литием. Эти преимущества натрия с лихвой компенсируются, к сожалению, его неспособностью образовывать насыщенные интеркалированные соединения графита, на равновесии с которыми, собственно, и держится работа анодов литий-ионных батарей. Таким образом, для анодов натрий-ионных батарей надо искать другой материал. В частности, имеется обширная литература и даже доклады об опытных партиях натрий-ионных батарей с анодами на основе неграфитизируемого углерода. Так как неграфитизируемый углерод представляет собой целое семейство углеродных материалов, которых объединяет только отсутствие дальнего порядка в структуре и неспособность образовывать графит при высокотемпературной обработке, идентификация пригодных для использования в натрий-ионных батареях материалов представляет собой отдельную важную задачу.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что рассматриваемая диссертационная работа посвящена решению *актуальной проблемы* современной химии твердого тела, а именно электрохимического материаловедения.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и четырех приложений. Также имеются список сокращений и условных

обозначений и раздел «Благодарности». Общий объем диссертации – 113 страниц, включая 47 рисунков и 3 таблицы. Основная часть работы (без списка литературы и приложений) – 92 страницы, в списке литературы 216 источников.

**Во введении** определены актуальность и цель работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, личный вклад диссертанта.

**Глава «Литературный обзор»** содержит обзор современных публикаций, посвященных исследованиям, близким по теме к диссертации, описан принцип работы натрий-ионного аккумулятора. 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  $\text{Na}^+$  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. Надо отметить, что З.В. Бобылёва использует термин «микроструктура» нестандартным образом, а именно под микроструктурой понимаются структурные особенности, определяющие физико-химические параметры неграфитизируемого углерода и оказывающие влияние на электрохимические характеристики материала. 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 значение, и практически значимых результатов.

Среди этих результатов хотелось бы отметить следующие наиболее важные:

1. Показана роль поверхностно-контролируемых процессов, протекающих в ходе электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода, на основе чего предложен оригинальный механизм взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом;

2. Предложена оригинальная обобщенная модель электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде как анодном материале натрий-ионного аккумулятора.

Проведенный анализ диссертационного исследования З.В. Бобылёвой показывает, что оно является важным вкладом в развитие химии твердого тела, а именно в основы электрохимического материаловедения. Результаты работы прошли апробацию на 11 международных научных конференциях, опубликованы в 3 статьях в рецензируемых изданиях. 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, а именно основ электрохимического материаловедения. *Новизна, обоснованность и достоверность* полученных в работе результатов и выводов не вызывают сомнений.

По диссертации могут быть сделаны следующие замечания:

1. Не обоснован выбор глюкозы как единственного исходного вещества для получения неграфитизированного углерода. Действительно, на с.45 поставлена задача «Разработка надежной ... методики синтеза неграфитизируемого углерода, основанной на простых и доступных прекурсорах», а уже на следующей странице постулируется глюкоза как единственный источник углерода. При этом в разделе 3.2.2 вводятся еще стебли борщевика как альтернативный исходный материал, но использование борщевика не только нигде не обосновано, - он вовсе не значится среди исходных реактивов в разделе 3.1.
2. Следует разъяснить, каким именно образом измеряли межплоскостное расстояние в исследованиях электронной микроскопии с фазовым контрастом, – см. Рис. 46 диссертации и обсуждение к нему. Качественный анализ этих данных проведен вполне безупречно, включая моделирование графитоподобных кластеров выделением цветом. Однако остается неясным, каким образом измеряли расстояние между криволинейными участками (ориентировались на

масштаб микрофотографии? наблюдали локальную электронную дифрактограмму? как учитывали то, что ни на одном участке не наблюдается хотя бы пары вполне параллельных графеноподобных листов?) и как вычисляли отклонение, как например, « $3.64 \pm 0.07 \text{ \AA}$ ».

3. Диссертант недостаточно внимательно отнеслась к оформлению работы и вычитыванию текста, допустив не только опечатки (например, «таблиы» на с.7), но и отдельные нелепые географические ляпы. В частности, как в диссертации, так и в автореферате при описании совместных исследований указано выполнение экспериментов «в Токийском Университете Науки (г. Синдзюку, Япония)», - при этом города Синдзюку в Японии не существует, а упомянутый университет расположен в городе Токио, одним из 23 районов которого является как раз Синдзюку. Совершенно не востребуемым и засоряющим текст является копирование всех обязательных разделов автореферата в главу «Введение» диссертации.

4. Невозможно одобрить игривый стиль, который диссертант использует в диссертации, пусть даже и в разделе «Благодарности». Перечисление подряд благодарностей научным руководителям и коту, а также воспоминания о «незабываемых трудовых буднях» совершенно двусмысленны.

5. Диссертацию украсило бы общее Заключение. То, что диссертант предпочел дать в конце каждой главы обобщающие в объеме одного параграфа каждое, недостаточно подготавливает к чтению раздела, посвященного основным результатам и выводам.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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:  
доктор химических наук  
Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»  
МОРДКОВИЧ Владимир Зальманович

21.11.2022 г.

Контактные данные:

тел.: 7(499)2722314 доб. 371, e-mail: [mordkovich@tisnum.ru](mailto:mordkovich@tisnum.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
02.00.04 – Физическая химия

Адрес места работы: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, д. 7а,  
ФГБНУ «ТИСНУМ»,  
тел: (499) 400-62-25, e-mail: [mordkovich@tisnum.ru](mailto:mordkovich@tisnum.ru)

Отзыв заведующего отделом  
новых химических технологий  
и наноматериалов,  
д.х.н. В.З. Мордковича  
ЗАВЕРЯЮ

Директор ФГБНУ ТИСНУМ

дата 22.11.2022



М.П.

С.А. Терентьев