

УТВЕРЖДАЮ



Первый проректор ФГБОУ ВО

«Московского технологического университета»

Н.И. Прокопов

«17» октября 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет» по диссертации Воронова Всеволода Андреевича на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия»

Диссертация «Наночастицы сложных оксидов $\text{Li}_{1+z}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$; получение, строение и свойства» выполнена на кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова (ХТЭИИХМ) института тонких химических технологий (МИХТ) Московского технологического университета и в лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

В период подготовки диссертации Воронов Всеволод Андреевич являлся очным аспирантом кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова (ХТЭИИХМ) института тонких химических технологий (МИХТ) Московского технологического университета.

В 2012 г. Воронов В.А. окончил магистратуру кафедры химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов (ХТЭИИХМ) Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова по направлению подготовки 150600 «Материаловедение и технология новых материалов». В том же году поступил в очную аспирантуру МИХТ им. М.В. Ломоносова, срок окончания – сентябрь 2016 г. Экспериментальную часть работы

проводил в лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано соискателю в 2016 г. ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» и ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, Заслуженный деятель науки РФ Губин Сергей Павлович, главный научный сотрудник лаборатории химии обменных кластеров в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

На заседании кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов присутствовали:

Заведующий кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова (ХТЭИ НКМ), д.х.н., проф. Дробот Д.В., д.х.н. проф. Буслаева Т.М., д.х.н. проф. Вольдман Г.М., д.х.н. проф. Резник А.М., д.х.н. проф. Семенов С.А., д.х.н. проф. Фомичев В.В., д.х.н. Буслаева Е.Ю. (ИОНХ РАН), к.х.н., доц. Волчкова Е.В., к.х.н., доц. Никишина Е.Е., к.х.н., доц. Лысакова Е.И., к.т.н., доц. Чернышова О.В., к.х.н., с.н.с. Цыганкова М.В., к.х.н., инж. Лебедева Е.Н., асп. Смирнова К.А., асп. Куликова Е.С., асп. Мусатова В.Ю.

Слушали:

1. Доклад Воронова В.А. на тему «Наночастицы сложных оксидов $Li_{1+z}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$; получение, строение и свойства» в связи с представлением работы к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.
2. Сообщение д.х.н., проф. Фомичева В.В. с рецензией на автореферат.
3. Сообщение д.х.н. Буслаевой Е.Ю., давшей характеристику соискателю.

В ходе обсуждения диссертационной работы Воронова В.А. были заданы следующие вопросы:

д.х.н., проф. Вольдман Г.М.: Как Вы объясните улучшение свойств материалов за счет наличия углеродной оболочки?

д.х.н., проф. Фомичев В.В.: Какова степень окисления никеля (+2 или +3) в Ваших оксидах?

д.х.н., проф. Буслаева Т.М.: В целях работы у Вас указана разработка нового метода. Чем обусловлена такая формулировка?

к.х.н., доц. Волчкова Е.В.: Какой метод лучше по производительности? Как Вы контролировали окончание реакции?

Зав. каф., д.х.н., проф. Дробот Д.В.: Не могли бы Вы рассказать о стадийности вашего процесса на любой из представленных термограмм?

к.х.н., инж. Лебедева Е.Н.: С какими количествами веществ Вы работали? Можете ли Вы предоставить математический баланс технологической схемы?

При обсуждении с оценкой представленной работы выступили:

д.х.н., проф. Фомичев В.В.: Объем и качество работы соответствуют требованиям, предъявленным к кандидатским диссертациям. Хочу подчеркнуть большой объем проделанной экспериментальной части. Работу можно рекомендовать к защите.

д.х.н. Буслаева Е.Ю.: В своем выступлении дала положительную характеристику Воронову В.А.. Отметила, что в работе проведена очень трудоемкая экспериментальная часть. Несомненно, работу необходимо рекомендовать к защите.

Зав. каф., д.х.н., проф. Дробот Д.В.: Работа объемная, актуальная на сегодняшний день. Работу необходимо подправить с учетом представленных замечаний и рекомендовать к защите в диссертационный совет Д 002.021.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность работы

Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, актуально с точки зрения как фундаментальной, так и практического применения таких систем и объектов в ряде новых технологий. Среди наночастиц оксидов переходных металлов особое место занимают сложные по составу частицы, интерес к которым в последнее время постоянно возрастает. В частности, наноструктурированные многокомпонентные оксиды состава $Li_{1+a}Ni_bMn_cCo_dO_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,5$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$) (далее NMC) являются наиболее предпочтительными в качестве катодных материалов для химических источников тока.

В настоящее время именно литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), являются наиболее перспективными среди перезаряжаемых электрохимических систем и имеют наибольший потенциал дальнейшего совершенствования. Поэтому ЛИА получили столь широкое применение при создании не только бытовой портативной техники, но и в робототехнике, аэрокосмической отрасли, стационарных накопителях энергии, а также в гибридных и полностью электрических транспортных средствах. Основные преимущества ЛИА по сравнению с другими

типами аккумуляторов заключаются в их надежности, высокой удельной энергоемкости и длительной циклируемости. Однако в связи с постоянно растущим энергопотреблением возникает необходимость постоянно совершенствовать ЛИА и значительно увеличивать как основные электрохимические характеристики электродов, которые в существенной степени зависят от структуры и свойств применяемых катодных и анодных материалов, так и надёжность всей системы.

Для получения наноструктурированных сложных оксидов, применяемых в качестве катодных материалов, обладающих высокими и конкурентоспособными электрохимическими характеристиками, важно контролировать мольное соотношение металлов в составе, форму, размер частиц и их распределение, а также степень однородности фазового состава и катионного разупорядочения в кристаллической структуре. Важно отметить, что метод синтеза будет значительно влиять на вышеуказанные параметры получаемого материала, причем выбор метода и подбор его условий производится на основании состава сложных оксидов. На данный момент существует всего лишь небольшое количество методов получения наноразмерных сложных оксидов различной кристаллической структурой с требуемыми параметрами, при этом они обладают рядом недостатков таких как длительность процесса, высокая степень катионного разупорядочения в кристаллической структуре, а также широкое распределение частиц по размерам.

Таким образом, цель настоящего исследования – разработка нового метода получения наноразмерных сложных оксидов с высокой степенью однородности фазового состава, сохранением исходного стехиометрического состава металлов, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам, а также определение влияния варьирования условий синтеза на основные физико-химические и электрохимические свойства полученных материалов.

Научная новизна

В ходе выполнения диссертационной работы были достигнуты следующие результаты:

1. Впервые методом термодеструкции смеси металлосодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле получены core/shell (ядро/оболочка) наночастицы сложных оксидов состава $Li_{1+a}Ni_bMn_cCo_dO_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытых тонкой углеродной оболочкой. Получены многокомпонентные оксиды с контролируемым элементным и фазовым составом, обладающие низкой степенью катионной смещения ионов лития и переходных металлов, с узким распределением частиц по размерам и испытаны в качестве катодных материалов в ЛИА.

2. Методами ТГА/ДСК совместно с РФА выявлены температурные области основных тепловых эффектов и фазовых переходов синтезированных объектов, при этом были подобраны оптимальные режимы термической обработки при различных условиях синтеза.

3. Установлено влияние метода получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$) и увеличения содержания никеля в их составе на степень однородности фазового состава, катионного разупорядочение и морфологию. Образцы, полученные методом ТМСС, обладают наилучшими значениями, при этом увеличение содержания никеля от 0,33 до 0,6 в составе сложных оксидов приводит к увеличению степени катионного смешения ионов металлов в структуре и значения емкости.

4. Проведены исследования влияния толщины и природы углеродной оболочки сложных оксидов на основные электрохимические свойства электрода на его основе.

Практическая значимость

1. Разработан новый метод (ТМСС) и подобраны оптимальные условия синтеза для получения core/shell сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$), покрытых тонкой углеродной оболочкой, которые обладают конкурентоспособными электрохимическими характеристиками (разрядная емкость, скорость заряда, количество циклов). Такой метод в дальнейшем может быть применен в производстве, а материал использован для создания высокоемкостных литий-ионных аккумуляторов.

2. Впервые предложена технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительных высокопроводящих добавок, нанесенных с помощью связующего на токоотвод.

Личное участие соискателя в получении результатов

Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, а также в синтезе образцов, исследовании их физико-химических свойств (самостоятельная съемка на приборах или с оператором прибора), сборке модельных литий-ионных ячеек и их испытании, в обработке и обобщении литературных данных и полученных результатов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций и докладов на внутренних и международных конференциях. Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии в период 2012-2016 гг.

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты МИТХТ и РУДН Быстров А.А., Юрлова Е.В. и Швецов А.О., у которых автор являлся руководителем магистерских диссертаций.

Степень достоверности результатов проведённых исследований

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования: рентгенофазового анализа на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Bruker), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на установке серии iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corp., термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА/ДСК) на анализаторе SDT Q600, сканирующей электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss Supra 40-30-87 с приставкой энергодисперсионного микроанализатора и просвечивающей электронной микроскопии на установках Leo 912 AB Omega и Tecnai G2 30 S-TWIN, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronic, спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре Renishaw U1000, CHN-анализа на анализаторе Карло Эрба – 1106. В период проведения исследований все используемое оборудование обслуживались в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

Полнота изложения материалов диссертации

Основные научные результаты, достигнутые по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 5 статьях научных рецензируемых журналов, входящих в список рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией (ВАК РФ) для защиты диссертаций и базу данных Scopus, а также получен 1 Патент РФ на изобретение. Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях, по итогам которых опубликовано 16 тезисов докладов. Использованные в диссертации результаты научных работ приведены в соответствии с п.14 Постановления Правительства Российской Федерации о порядке присуждения ученых степеней от 24 сентября 2013 г. № 842.

Основные работы:

Статьи в изданиях рекомендованных ВАК РФ:

1. Воронов В.А., Губин С.П. Покрытые углеродом наночастицы $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{C}$: получение, строение, свойства. Журнал Неорганические материалы. Том 50(№4). с. 442-447. 2014г.

2. С.П. Губин, А.Ю. Рычагов, П.Н. Чупров, В.А. Воронов, С.В. Ткачев, Д.Ю. Корнилов, А.С. Алмазова, Е.С. Краснова. Суперконденсатор на основе

электрохимически восстановленного оксида графена. Журнал Электрохимическая энергетика. Т. 15 (№ 2). с. 57–63. 2015г.

3. Воронов В.А., Губин С.П. Наночастицы сложных оксидов в полиэтиленовой матрице. Журнал Неорганические материалы. Том 51(№11). с. 272-278. 2015г.

4. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П., Чеглаков А.В., Корнилов Д.Ю., Карасёва А.С., Краснова Е.С., Ткачев С.В. Сравнение основных физико-химических свойств сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0,3 \leq x \leq 0,6$; $0,2 \leq y \leq 0,4$), полученных различными методами. Журнал Перспективные материалы. №8. с. 5-15. 2016г.

5. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П., Чеглаков А.В., Корнилов Д.Ю., Карасёва А.С., Краснова Е.С., Ткачев С.В. Влияние метода получения катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора. Журнал Неорганической химии. Том 61 (№9). с. 1211-1217. 2016г.

Патенты:

1. Патент РФ на изобретение № 2536649 «Композиционный катодный наноматериал для химических источников тока». Дата приоритета изобретения: 28.10.2013г. Россия, РСТ.

Научная специальность

Диссертационная работа Воронова В.А. соответствует областям исследования, указанных в пунктах 1, 5 паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Воронова В.А. является научно-квалифицированной работой, в которой решена задача получения наноструктурированных сложных оксидов, покрытых тонкой углеродной оболочкой, с высокой степенью однородности фазового состава, сохранением исходного мольного соотношения металлов, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам, а также установлено влияние условий синтеза на основные физико-химические и электрохимические свойства полученных материалов.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК РФ в редакции «Постановления Правительства РФ» от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор Воронов В.А. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

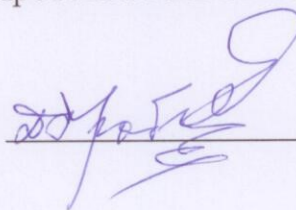
Постановили:

Диссертация «Наночастицы сложных оксидов $\text{Li}_{1+z}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$; получение, строение и свойства» Воронова В.А. рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Заключение принято на заседании кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова института тонких химических технологий (МИТХТ) Московского технологического университета.

Присутствовало на заседании 16 чел. Результаты голосования: «за» - 13 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел. Протокол № 2 от «03» октября 2016 г.

Заведующий кафедрой химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов



д.х.н., проф.
Д.В. Дробот