

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Воронова Всеволода Андреевича

«Наночастицы сложных оксидов  $Li_{1+z}(Ni_xMn_yCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$ ; получение, строение и свойства»,  
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Главное преимущество литий-ионных аккумуляторов перед другими типами аккумуляторов состоит в их высокой удельной энергии. Именно использование литий-ионных аккумуляторов обеспечило развитие и широкое распространение портативных электронных изделий, в первую очередь, сотовых телефонов и портативных компьютеров. Подавляющее большинство современных литий-ионных аккумуляторов основано на традиционной электрохимической системе с использованием литированных оксидов переходных металлов в качестве функционального материала положительного электрода и углеродных материалов в качестве материала отрицательного электрода. Для достижения высоких удельных характеристик положительного электрода, близких к теоретическим, необходимо контролировать элементный состав, морфологию, размер частиц, их распределение, а также степень однородности фазового состава и катионного разупорядочения в кристаллической структуре. Хотя имеется довольно большая научная и патентная литература по технологии получения литированных оксидов переходных металлов и их электрохимических свойствах, проблема оптимизации технологии синтеза до сих пор далека от окончательного разрешения. В этой связи, диссертационная работа В.А.Воронова, посвященная взаимосвязи способа 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 определению влияния варьирования условий синтеза на основные физико-химические и электрохимические свойства полученных материалов, несомненно, **актуальна**.

Диссертационная работа В.А.Воронова выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский технологический университет» (МИТХТ), что само по себе уже служит гарантией высокого экспериментального уровня работы. Основные экспериментальные результаты получены с использованием разнообразных современных методов физико-химического и электрохимического исследования (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией, рентгенофазовый анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, циклическая

хроноамперометрия, циклическая вольтамперометрия). Корректное применение указанных методов обеспечивает высокую **надежность** полученных экспериментальных результатов. **Достоверность** полученных результатов подтверждается также их согласием с сопоставимыми литературными данными.

Наиболее интересные и важные результаты работы В.А.Воронова, по мнению оппонента, сводятся к следующему.

1. Впервые методом термодеструкции смеси металлосодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле получены core/shell (ядро/оболочка) наночастицы сложных оксидов состава  $Li_{1+a}Ni_bMn_cCo_dO_{2-8}$  ( $0 \leq a \leq 0.2$ ,  $0 \leq b \leq 0.6$ ,  $0 \leq c \leq 1.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.9$ ), покрытые тонкой (до 5 нм) углеродной оболочкой и проведено физико-химическое исследование их структур. Установлено, что средний размер первичных кристаллитов составил  $100 \pm 10$  нм. Показано, что образцы сохраняли исходное мольное соотношение металлов, а также обладали низкой степенью катионной разупорядоченности в кристаллической структуре и узким распределением частиц по размерам.

2. Впервые разработана методика введения оксида графена и графена в процессе синтеза сложных оксидов методом термодеструкции в масле, что позволило изменить стандартную технологию изготовления катодов для литий-ионного аккумулятора, а именно, отказаться от использования дополнительной токопроводящей добавки. Полученный таким путём катод показал конкурентоспособные результаты ( $210 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  при разрядной плотности тока  $C/5$ ).

3. Установлено, что толщина и природа углеродной оболочки на поверхности наночастиц сложных оксидов влияет на электрохимические свойства материала. Углеродная оболочка ускоряла процесс заряда электрода до верхнего порога рабочего потенциала, более чем в 1,6 раз, а также препятствовала процессу деградации структуры сложного оксида при циклировании.

Другие выводы диссертации имеют более частное значение, но также представляют определённый интерес.

**Научная значимость** диссертационной работы Воронова В.А. определяется именно этими основными результатами. Все эти результаты отличаются **новизной**.

Диссертационная работа Воронова В.А. представляет собой фундаментальное физико-химическое исследование. **Практическая значимость** этой работы (как и практическая значимость всех фундаментальных исследований) в полной мере будет оценена только в более или менее отдалённом будущем. Однако уже сейчас многие идеи, высказанные в работе (в частности, о введении графена и оксида графена в процессе синтеза сложных оксидов) могут найти практическое применение. Свидетельством практической значимости диссертационной работы В.А. Воронова может также служить патент на изобретение, полученный по результатам этой работы, а также то обстоятельство, что предложенные в работе аспекты синтеза наночастиц сложных оксидов

легли в основу разработки лабораторной методики их получения в ООО «АкКо Лаб», г. Москва.

**Структура** диссертации Воронова В.А. традиционна. Диссертационная работа состоит из введения, а также двух частей, каждая из которых содержит три главы (обзор литературы, экспериментальная часть, основные результаты исследования и их обсуждения), заключение и выводы, а также список цитируемой литературы, состоящей из 167 ссылок. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков и 11 таблиц.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, отмечены научная новизна и теоретическая и практическая значимость исследования, указаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, определён личный вклад автора работы, приведены сведения о публикациях и апробации работы.

В первой части диссертационной работы описаны методы и условия синтеза core/shell наночастиц сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2.8}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ) с различными кристаллическими структурами, покрытых тонкой углеродной оболочкой, а также дан подробный анализ влияния метода получения сложных оксидов на их основные физико-химические характеристики.

Вторая часть диссертационной работы посвящена исследованию электрохимических свойств core/shell наночастиц сложных оксидов и выявлению взаимосвязи между методом синтеза и электрохимическими характеристиками наночастиц сложных оксидов.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты. Основное содержание диссертационной работы Воронова В. А. опубликовано в авторитетных изданиях, в том числе, в журналах, рекомендованных ВАК, докладывалось и обсуждалось на представительных национальных и международных конференциях. Материалы диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе по специальностям «Теоретическая электрохимия» и «Технология производства химических источников тока». Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Диссертация Воронова В.А. представляет собой законченную работу, содержание которой соответствует представлениям о современном научном исследовании такого уровня.

Из замечаний по диссертации Воронова В.А. можно выделить следующее:

1. Исследования электрохимических характеристик катодных материалов проводились в трехэлектродных ячейках, в которых в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Однако в тексте автор ошибочно употребляет термин «напряжение», а не «потенциал».

2. Недостаточно подробно описан синтез композитов сложных оксидов с графеном (LNMC800/ОГ и LNMC800/Г). Целесообразно было бы исследовать эти материалы

методом спектроскопии электрохимического импеданса, чтобы подтвердить сделанное предположение о снижении сопротивления переноса заряда для этих композитов.

3. В работе приведены результаты электрохимических испытаний сложных оксидов различного состава с разным количеством циклов (рис. 3.4, 3.8 и табл. 3.5), что затрудняет сравнивать полученные результаты.

4. Поскольку сложные оксиды состава  $Li_{1+z}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$  являются высокопотенциальными катодными материалами, необходимо было уделить больше внимания подбору электролита устойчивого в области потенциалов выше 4.4 В.

Указанные замечания не влияют на заслуженную высокую оценку выполненной диссертационной работы.

Таким образом, диссертация Воронова Всеволода Андреевича «Наночастицы сложных оксидов  $Li_{1+z}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$ ; получение, строение и свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено новое решение актуальной задачи неорганической химии по получению наноразмерных сложных оксидов, а также, автором изучено влияние стехиометрического состава сложных оксидов и условий их синтеза на основные электрохимические свойства получаемых материалов.

Диссертационная работа Воронова Всеволода Андреевича соответствует критериям, установленным п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия».

Заведующая лабораторией  
процессов в химических источниках тока  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина  
Российской академии наук,  
доктор химических наук

Татьяна Львовна Кулова

20.01.2017 г.

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Тел.: +7 910 444 9287

e-mail: tkulova@mail.ru

Подпись Т.Л. Куловой заверяю:

Учёный секретарь Института кандидат химических наук



И.Г.Варшавская

**Сведения об оппоненте**  
 по диссертационной работе **Воронова Всеволода Андреевича** на тему  
**«Наночастицы сложных оксидов  $Li_{1+z}(Ni_xMn_yCo_z)_{1-z}O_{2-\delta}$ ; получение, строение и свойства»**,  
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Кулова Татьяна Львовна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.05 – Электрохимия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук, электрохимия Доктор химических наук, электрохимия
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Занимаемая должность	Заведующая лабораторией
Почтовый индекс, адрес	119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Телефон	+7 (495) 955 45 93
Адрес электронной почты	kulova@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <u>Кулова Т.Л.</u>, Скундин А.М. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения. Электрохимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 362.</li> <li>2. Сафронов Д.В., Новикова С.А., <u>Кулова Т.Л.</u>, Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Диффузия лития в материалах на основе фосфата лития-железа, легированного кобальтом и магнием. Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 5. С. 598.</li> <li>3. Semenenko D.A., Itkis D.M., Yashuk T.S., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D., <u>Kulova T.L.</u>, Skundin A.M. Fabrication of microporous cathode materials containing polyaniline-vanadia self-scrolled nanoribbons. Electrochimica Acta. 2012. Т. 63. С. 329-334.</li> <li>4. Цивадзе А.Ю., <u>Кулова Т.Л.</u>, Скундин А.М. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 149.</li> <li>5. <u>Кулова Т.Л.</u> Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (обзор). Электрохимия. 2013. Т. 49. № 1. С. 3.</li> <li>6. Rusakov V., Yaroslavtsev S., Matsnev M., <u>Kulova T.</u>, Skundin A., Novikova S., Yaroslavtsev A. <math>^{57}\text{Fe}</math> MöSSBAUER study of</li> </ol>



$\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$  ( $Y = 0, 0.1, 0.2$ ) as cathode material for li-ion batteries. Hyperfine Interactions. 2014. Т. 226. № 1-3. С. 791-796.

7. Novikova S., Yaroslavtsev A., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A.  $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ ) as cathode materials for lithium-ion batteries. Electrochimica Acta. 2014. Т. 122. С. 180-186.

8. Стенина И.А., Букалов С.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б. Влияние углеродного покрытия на электрохимические свойства наноразмерных материалов на основе титаната лития. Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11-12. С. 55-61.

9. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 826-852.

10. Караев R., Novikova S., Yaroslavtsev A., Kulova T., Skundin A. Conductivity and electrochemical behavior of  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-2x}(\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}})_x\text{PO}_4$  with olivine structure. Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. Т. 19. № 9. С. 2793-2801.

11. Novikova S., Yaroslavtsev A., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Chekannikov A., Kulova T., Skundin A. Behavior of  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$  cathode materials upon electrochemical lithium intercalation/deintercalation. Journal of Power Sources. 2015. Т. 300. С. 444-452.

12. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Высоковольтные материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор). Электрохимия. 2016. Т. 52. № 6. С. 563-588.

Ученый секретарь совета ИФХЭ РАН, к.х.н.



*Варшавская И.Г.*