

Отзыв официального оппонента

на диссертацию Воронова Всеволода Андреевича

«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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия»

Диссертационная работа В.А. Воронова направлена на решение актуальной научно-практической проблемы создания катодных материалов для нового поколения литий-ионных аккумуляторов. Современную жизнь практически невозможно представить без использования этих удобных и емких устройств хранения энергии, однако для выполнения ряда задач параметры существующих устройств оказываются уже недостаточными. В первую очередь это касается энергоемкости аккумуляторов, особенно при повышенных значениях тока разряда, которая, в свою очередь, во многом ограничена функциональными параметрами используемых катодных материалов. Наряду с поиском новых катодных материалов, одним из резервов повышения их электрохимической емкости является развитие и совершенствование методов синтеза существующих и перспективных катодных материалов, созданных на их основе.

Обратимая электрохимическая емкость является ярко выраженным структурно-чувствительным свойством материала, значения которого могут изменяться в несколько раз в зависимости от условий синтеза. Несмотря на обилие эмпирических данных, часто весьма противоречивых, в настоящее время существует острый недостаток достоверной и систематической физико-химической информации о процессах синтеза современных катодных материалов и взаимосвязи их состава, физико-химических характеристик и основных электрохимических параметров. Среди исследователей сложился определенный консенсус относительно того, что идеальный катодный материал семейства LiMeO_2 должен обладать минимальным размером кристаллитов и максимально высоким уровнем их кристаллографического

совершенства, однако относительно способов одновременного удовлетворения этих достаточно противоречивых требований при синтезе реального катодного материала существуют самые различные мнения.

В диссертационной работе В.А. Воронова представлен свой, оригинальный способ решения этой проблемы, основанный на использовании известного, но достаточно сложного метода неорганического синтеза высокодисперсных порошков многокомпонентных оксидных материалов, в значительной мере модифицированного автором. Наиболее интересной и важной с научной точки зрения частью работы, на мой взгляд, является подробное и квалифицированное описание синтеза сложных оксидов лития путем термолиза их прекурсоров в растворе-расплаве полимеров в минеральном масле с последующей термообработкой образующихся продуктов в инертной газовой среде. Это позволяет с самого начала формировать частицы оксидного материала в углеродной оболочке, образующейся при пиролизе полимера, которая сначала препятствует росту оксидных частиц при термообработке, а затем обеспечивает высокую электронную проводимость синтезируемого оксидно-углеродного композита. Подробных описаний такого синтеза в современной литературе по получению катодных материалов не имеется.

К другим существенным аспектам, определяющим научную новизну диссертационной работы В.А. Воронова, следует отнести установление корреляций между катионным составом синтезируемых твердых растворов $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$, особенностями их поведения при синтезе и основными электрохимическими параметрами, в первую очередь обратимой электрохимической емкостью и устойчивостью ее значений при циклировании и повышении тока разряда. Несомненный научный интерес для последующего, более детального исследования представляет ряд наблюдаемых автором аномалий, в частности, отсутствие явных корреляций между значениями электрохимической емкости и количеством обменных дефектов в кристаллической решетке катодного материала, что во многом противоречит

существующим воззрениям. Интересных и весьма необычные научные результаты получены автором при синтезе и исследовании композитов с графеном и его производными. При этом электрохимические свойства композита LNMC с оксидом графена оказались заметно лучше, чем у аналогичного композита с самим графеном, обладающим существенно более высокой электронной проводимостью, что также трудно было ожидать, опираясь на существующие представления.

Практическая значимость представленной работы в значительной мере определяется подробным описанием автором электрохимических свойств синтезированных материалов, высокий уровень которых подтверждает его квалификацию как сложившегося специалиста по направленному синтезу неорганических материалов. Ряд аспектов данной работы, в том числе некоторые детали синтеза материалов и подготовки их к электрохимическому исследованию, могут стать предметом патентной защиты и потому изложены весьма конспективно. Однако даже представленная в работе часть указанной информации представляет несомненный интерес для специалистов, работающих в области получения и исследования катодных материалов.

Диссертационная работа состоит из введения, двух частей, посвященных синтезу и электрохимическому исследованию полученных материалов, и списка цитируемой литературы. Каждая из частей содержит свой обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов и выводы и имеет свою собственную нумерацию. Такая компоновка материала не противоречит существующим требованиям к диссертационным работам, однако ее трудно признать удачной с точки зрения логики изложения и удобства восприятия материала. В действительности обе части работы направлены на решение единой задачи создания высокодисперсного эффективного катодного материала на основе $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, хотя и посвящены различным аспектам ее решения. В результате этого во введении практически отсутствует информация о характере и особенностях

использования синтезируемых материалов, в результате чего выбор объектов исследования выглядит произвольным, хотя в действительности это совсем не так. Содержание обзора литературы второй части работы выглядит расширенным и дополненным изложением литобзора первой части, в отдельных случаях буквально копирующим его содержание. Наличие отдельных выводов для каждой из частей работы оставляет отчасти открытым вопрос о выводах из работы в целом, однако этот недостаток устранен автором в тексте автореферата, к которому практически нет формальных претензий.

В то же время следует отметить, что недостатки организации материала диссертации во многом искупаются фактическим содержанием конкретных глав и разделов представленной работы. Обзор литературы свидетельствует о хорошем знании автором современной ситуации в области синтеза и исследования катодных материалов и его свободном владении литературным материалом, хотя анализу работ последних лет явно стоило бы уделить больше внимания. Работа написана хорошим литературным языком, читается легко и с интересом. Несомненным достоинством работы является впечатляющий объем экспериментальной работы, проделанной автором при разработке метода синтеза катодных нанокompозитов, а широкий круг современных физико-химических методов исследования, используемых при анализе процессов и продуктов синтеза, убеждает в достоверности полученных результатов. Хорошему впечатлению от работы способствует и большое количество иллюстративного материала, отражающего результаты экспериментальной деятельности автора.

Наряду с высказанными ранее комментариями по организации материала диссертации, имеются и некоторые другие замечания к ее оформлению и фактическому содержанию.

1) Не вполне бесспорной выглядит модель, согласно которой формирование наночастиц происходит в пустотах полимерного каркаса. При синтезе предложенным методом полимер или его расплав растворяются в

масле при повышенных температурах. Утверждение о существовании в этом растворе упорядоченного массива пустот определенного размера вызывает серьезные сомнения. Кроме того, существует схожий с предложенным и достаточно широко используемый, но не упомянутый в литобзоре метод синтеза оксидных наночастиц в микроэмульсиях на основе высококипящих жидкостей, при котором полимеры вообще не используются. Таким образом, роль полимерной составляющей в данном методе синтеза, по-видимому, нуждается в дальнейшем, более подробном изучении.

2) Одним из хорошо известных способов подавления образования антиструктурных дефектов в кристаллической решетке LiMeO_2 является введение при синтезе избыточного количества лития. Электрохимическое поведение материалов с одинаковым соотношением никеля, марганца и кобальта, но разным количеством лития может отличаться достаточно сильно. К сожалению, этот факт не нашел отражения ни в литературном обзоре, ни при обсуждении полученных результатов, а при выборе объектов исследования композиции с избытком лития и без него используются в произвольном порядке без дополнительных пояснений. Имеется лишь упоминание о возможном образовании Li_2MnO_3 в системах с избытком лития и его использовании в качестве некоего резервуара для ионов лития, хотя эта теория далеко не универсальна и объясняет лишь часть эффектов, связанных с введением в LiMeO_2 условно сверхстехиометрического лития.

Осложняет сравнение электрохимических свойств различных материалов и тот факт, что верхняя граница потенциала в различных экспериментах изменяется произвольным образом без дополнительных комментариев, хотя поведение материалов при циклировании до 4.4 В и до 4.8 В может отличаться весьма значительно вследствие различной роли электрохимических процессов, протекающих при потенциале свыше 4.5 В, в материалах различного катионного состава.

3) Не всегда корректно изложены аспекты работы, связанные с использованием помольного оборудования. В некоторых случаях термин

«механохимическая обработка» используется там, где в действительности происходят лишь помол, смешение и незначительная механоактивация реагентов. В то же время ряд интересных механохимических процессов, действительно происходящих на различных стадиях синтеза, не получил достаточного освещения в данной работе. При описании параметров, которые необходимо учитывать при выборе условий механовоздействия, не упоминается один из наиболее важных – соотношение массы мелющих шаров и измельчаемого порошка. При этом в описании используется термин «диаметр мельницы», хотя его значение применительно к используемой планетарно-шаровой мельнице в работе не раскрывается.

4) Имеются и другие неточности, связанные с недостаточно внимательным редактированием автором текста диссертации. Так, в тексте работы неоднократно используется термин «химическая и фазовая однородность», хотя фактическое содержание термина «фазовая однородность» нигде не раскрывается. Неудачная конструкция некоторых фраз вынуждает читателя предположить, что в качестве комплексообразователей при синтезе использовались сода и парафин, а на основании данных рентгенофазового анализа можно сделать вывод о микроморфологии оксидно-углеродных наноконпозитов. В списке цитируемой литературы отсутствуют названия некоторых работ, а в литературном обзоре несколько утверждений, весьма важных для восприятия данной работы, приведено без ссылок на первоисточник данной информации.

При этом необходимо отметить, что указанные замечания не влияют на общую высокую оценку этой большой, интересной и качественно выполненной диссертационной работы. Диссертация Всеволода Андреевича Воронова «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» является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено новое оригинальное решение актуальной задачи неорганической химии, связанной с созданием методов

неорганического синтеза наноматериалов для нового поколения литий-ионных аккумуляторов.

Диссертационная работа Воронова В.А. полностью 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 в области неорганического синтеза и несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия».

Ведущий научный сотрудник
кафедры неорганической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук

О.А. Шляхтин
20.01.2017 г.

Почтовый адрес: 119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ

Телефон: мобильный +7 985 133 5998
рабочий +7 495 939 1671

Электронная почта: oleg@inorg.chem.msu.ru

Подпись Шляхтина Олега Александровича заверяю.

Декан Химического факультета МГУ, академик РАН




В.В. Лунин

Сведения об оппоненте
 диссертационной работы Воронова Всеволода Андреевича на тему
«Наночастицы сложных оксидов $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_{2-\delta}$; получение, строение и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Шляхтин Олег Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 – Неорганическая химия 02.00.21 – Химия твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук, неорганическая химия Доктор химических наук, химия твердого тела
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет
Телефон	+7(495) 939-16-71
Адрес электронной почты	oleg@inorg.chem.msu.ru, olegshl@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. К.А. Куриленко, О.А. Брылев, Т.В. Филиппова, А.Е. Баранчиков, <u>О.А. Шляхтин</u>, Криохимический синтез катодных материалов на основе $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ для Li-ионных аккумуляторов. Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 105-112.</p> <p>2.. <u>О.А. Shlyakhtin</u>, Inorganic Cryogels. Advances in Polymer Sciences, 2014, vol. 263, pp. 223-244.</p> <p>3. К.А. Kurilenko, <u>О.А. Shlyakhtin</u>, О.А. Brylev. О.А. Drozhzhin, On the chemical interaction of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ with carbon and carbon precursors. Ceramics International. 2014. vol. 40, pp. 16521-16527.</p> <p>4. К.А. Kurilenko, <u>О.А. Shlyakhtin</u>, О.А. Brylev. О.А. Drozhzhin, The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Electrochimica Acta. 2015. vol. 152. pp. 255-264.</p> <p>5. К.А. Kurilenko, D.V. Gorbunov, <u>О.А. Shlyakhtin</u>. Interaction of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ cathode materials with single and complex oxides at 900°C. Ionics, 2016, vol. 22, pp. 601 – 607.</p>

6. K.A. Kurilenko, O.A. Shlyakhtin, O.A. Brylev, D.I. Petukhov, A.V. Garshev, Effect of nanostructured carbon coatings on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+x}$ -based cathode materials. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2016, vol. 7, pp. 1960-1970.

Декан Химического факультета МГУ, академик РАН



В.В. Лунин