



И. о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева  
д.х.н., член-корр. РАН, профессор Е.В. Юртов

2017 г.

## ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу В.А. Воронова «Наночастицы сложных оксидов  $Li_{1+z}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$ ; получение, строение и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Получение наноразмерных сложных оксидов, применяемых в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах, является актуальной задачей с точки зрения, как фундаментальной науки, так и практического применения. Число работ по этой тематике постоянно увеличивается, однако, в большинстве случаев они направлены на изучение их электрохимических характеристик. Диссертационная работа В.А. Воронова направлена на получение новым двухстадийным методом наночастиц типа ядро/оболочка (core/shell) 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. При этом проведены сравнительные исследования основных физико-химических и электрохимических свойств как наночастиц сложных оксидов, полученных новым методом, так и наночастиц сложных оксидов тех же составов, синтезированных известными методами, что делает работу актуальной и своевременной.

Диссертационная работа состоит из двух частей, в первой представлены результаты синтеза и исследования сложных оксидов физико-химическими методами, во второй – электрохимическими.

Первая глава первой части диссертации отведена под литературный обзор, посвященный анализу сведений о сложных оксидах состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ) и методов их получения. Первая глава второй части диссертации отведена обзору практического применения получаемых материалов в качестве катодных материалов в литий-ионных перезаряжаемых источниках тока. Представлен обзор данных по электрохимическим исследованиям сложных оксидов различных составов в модельных ячейках и по влиянию природы поверхностного слоя на основные свойства. Автор совершенно справедливо отметил трудность получения наноразмерных частиц многокомпонентных оксидов с высокой степенью однородности фазового состава, сохранением исходного мольного соотношения металлов в составе и узким распределением частиц по размерам, а также противоречивость представленных результатов в литературе.

В первой части в главе «Экспериментальная часть» приведены сведения об использованных В.А. Вороновым исходных материалах, оборудовании и инструментальных методах исследования и их режимах, подготовке прекурсоров. В целом этот раздел свидетельствует о высоком научном уровне экспериментальной части исследования. Выполнена обширная экспериментальная работа по синтезу различными методами наноразмерных частиц 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 углеродной оболочкой и без нее. Впервые предложен метод термодеструкции металлсодержащих соединений в масле с последующей термической обработкой для получения core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой. Во второй части в главе «Экспериментальная часть» приведены описания электродов (катода, анода и электрода сравнения) и модельных ячеек, а также указаны условия, при которых проводились электрохимические испытания. Было установлено, что полученные наночастицы сложных оксидов обладали высокой степенью

однородности фазового состава, сохранением исходного мольного соотношения металлов в составе, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам, что привело к конкурентноспособным значениям основных электрохимических параметров. Это, несомненно, один из важнейших результатов настоящей работы.

Совокупность полученных экспериментальных данных обобщена в каждой из частей в главах «Основные результаты и их обсуждение». В ходе проведенной экспериментальной работы разработаны двухстадийные методы получения однофазных (многофазных) оксидов сложного состава, покрытых углеродной оболочкой и без нее, с низкой степенью катионного разупорядочения и проведено изучение их основных физико-химических и электрохимических свойств. Более того, различными методами получены наноразмерные сложные оксиды 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 проведены их сравнительные исследования.

Таким образом, в диссертационной работе впервые методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле с последующей термической обработкой получены core/shell наночастицы сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ), покрытые углеродной оболочкой. Исследовано влияние условий синтеза (атмосфера и температура обработки, содержание углеводородов в реакторе, скорость нагрева и время выдержки) сложных оксидов, а также природы углеродной оболочки, на их основные физико-химические и электрохимические свойства.

В диссертационной работе каждая часть завершается выводами. В конце диссертации приведен список литературы (167 ссылок).

Степень достоверности результатов обеспечена корректной постановкой эксперимента, комплексным применением современных методов исследования и обработки полученных данных, согласованностью

результатов независимым методов друг с другом и с литературными данными.

По диссертации имеются следующие замечания.

- 1) Диссертант называет наночастицы со структурой core/shell, однако есть русскоязычный термин - со структурой ядро-оболочка.
- 2) Рис. 3.28. На микрофотографиях сложных оксидов, полученных с помощью ТЭМ, диссертантом графически отмечена углеродная оболочка толщиной 0,7 и 0,9 нм на поверхности кристаллитов. По этим фотографиям нельзя определить толщину оболочки с такой точностью.
- 3) В работе один из методов синтеза сложных оксидов назван золь-гель методом. По описанию методики получения наночастиц данным методом не сказано, что собой представляет гель. Наиболее вероятно, что это гель, образовавшийся при рыхлой агломерации наночастиц удлиненной формы, так как не сказано, что в реакционную среду добавлялся какой-либо полимер. На рис. 3.27 приведена микрофотография частиц, синтезированных данным методом, которые по форме близки к сферическим, и не могли образовать рыхлую структуру. Неясно, образование геля какой природы происходило при синтезе.
- 4) Разделение диссертации на две самостоятельные части с отдельными литобзором, экспериментальной частью, основными результатами и их обсуждением и выводами затрудняет восприятие диссертации как целостной работы.
- 5) В тексте встречаются неудачные выражения. Например, на страницах 6 и 49 неудачно выражение «наночастицы оксидов металлов, стабилизированные множеством слабых дисперсионных -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- групп». Вероятно, речь идет о дисперсионных силах или дисперсионных взаимодействиях, обусловленных присутствием указанных групп.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Перед нами серьезное современное научное исследование, имеющее научный и практический интерес. Результаты его можно рекомендовать к использованию в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского, Московский технологический университет.

Автореферат и опубликованные работы в достаточно полной мере отражают результаты диссертационной работы.

Таким образом, диссертация 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» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных задач современной неорганической химии, в числе которых разработка нового способа получения наночастиц типа ядро/оболочка 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, а также установление влияния условий синтеза на их основные физико-химические и электрохимические свойства.

По объему и качеству выполненного синтетического и физико-химического эксперимента, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии диссертация В.А. Воронова, соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09. 2013 года, в частности пунктам 9 и 14, и отвечает паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и области исследования. Всеволод Андреевич Воронов заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры Наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева от 23 декабря 2016 года, протокол № 5.

Профессор кафедры  
наноматериалов и нанотехнологии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х.н.



М. Ю. Королёва

Доцент кафедры  
наноматериалов и нанотехнологии  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н.



Н. М. Мурашова

Наименование организации: ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра Наноматериалов и нанотехнологии

Почтовый адрес: 125047 Москва, Миусская пл., 9

Телефон кафедры: (495)495-21-26

Адрес электронной почты кафедры: [namur@muctr.ru](mailto:namur@muctr.ru)

Приложение к Соглашению ведущей  
организации  
(письмо от 23.11.2016 № 04/5069)

**Сведения о ведущей организации**  
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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Российский технологический университет Д.И. Менделеева»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РХТУ им. Д.И. Менделеева
Почтовый индекс, адрес организации	125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Веб-сайт	<a href="http://www.muctr.ru">http://www.muctr.ru</a>
Телефон	+7 (499) 978-86-57
Адрес электронной почты	rector@muctr.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Koroleva M. Yu., Fadeeva E.Yu., Shkinev V.M., Katasonova O.N., Yurtov E.V. Hydroxyapatite Nanoparticle Prepared by Controlled Precipitation from Aqueous Phase. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 61. P. 674-680.</p> <p>2. Мурашова Н.М., Дамбиева А.А., Юртов Е.В. Влияние нано- и микрочастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 5. С. 41-46.</p> <p>3. Koroleva M. Yu., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin emulsions stabilized by polymer, surfactant and nanoparticles. Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 50. P. 1-</p>

9.

4. Салихов С.В., Савченко А.Г., Гребенников И.С., Юртов Е.В. Фазовый состав и структура нанопорошков оксидов железа, полученных химическими методами. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 9. С. 1251-1258.

5. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов. Российский химический журнал. 2015. Т. 59 (3). С. 78 – 85.

6. Серцова А.А., Субчева Е.Н., Юртов Е.В. Синтез и исследование формирования структуры слоистых двойных гидроксидов на основе Mg, Zn, Cu и Al. Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60 (1). С. 23 – 32.

7. Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids. Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 586. P. 298 – 300.

8. Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения. Химическая технология. 2014. Т. 15 (12). С. 723-728.

9. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Химические жидкофазные методы получения наностержней оксида цинка. Химическая технология. 2014. Т. 15. № 12. С. 715-722.

10. Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Синтез в водной среде наночастиц CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, стабилизированных бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия и моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана. Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1159-1165.

11. Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Юртов Е.В. Устойчивость и оптические свойства дисперсий наночастиц CdS, ZnS и Ag<sub>2</sub>S, синтезированных в микроэмульсии. Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57 (3). С. 369-375.