

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «8» февраля 2017 г. протокол №13

О присуждении Воронову Всеволоду Андреевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Наночастицы сложных оксидов $Li_{1+z}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$; получение, строение и свойства» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 29 ноября 2016 года, протокол №9, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Воронов Всеволод Андреевич 1989 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», в 2016 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет»), работает в должности старшего научного сотрудника в ООО «АкКо Лаб».

Диссертация 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).

Научный руководитель – Губин Сергей Павлович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук и Шляхтин Олег Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева), г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном профессором кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктором химических наук Мариной Юрьевной Королёвой и доцентом кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, кандидатом химических наук Натальей Михайловной

Мурашовой указала, что по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии и технологии диссертационная работа Воронова Всеволода Андреевича соответствует п.9 и п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» №842 от 24.09.2013, и отвечает паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и области исследования.

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе 22 работы по теме диссертации, из них – 5 статей, опубликованных в профильных рецензируемых научных журналах и 1 патент на изобретение Российской Федерации. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы (1. Воронов В.А. 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 / В.А. Воронов, С.П. Губин // Журнал Неорганические материалы – 2014 – Т. 50 - №4 - С. 442-447; 2. Воронов В.А. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена / С.П. Губин, А.Ю. Рычагов, П.Н. Чупров, С.В. Ткачев, Д.Ю. Корнилов, А.С. Алмазова, Е.С. Краснова, В.А. Воронов // Журнал Электрохимическая энергетика – 2015 - Т. 15 - № 2 - С. 57–63; 3. Воронов В.А. Наночастицы сложных оксидов в полиэтиленовой матрице / В.А. Воронов, С.П. Губин // Журнал Неорганические материалы 2015 – Т. 51 - №11 - С. 272-278; 4. Воронов В.А. 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 / В.А. Воронов, А.О. Швецов, С.П. Губин, А.В. Чеглаков, Д.Ю. Корнилов, А.С. Карасёва, Е.С. Краснова, С.В. Ткачев // Журнал Перспективные материалы -2016 - №8 - С. 5-15; 5. Воронов В.А. 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 / В.А. Воронов, А.О. Швецов, С.П. Губин, А.В. Чеглаков, Д.Ю.

Корнилов, А.С. Карасёва, Е.С. Краснова, С.В. Ткачев // Журнал Неорганической химии – 2016 – Т. 61 - №9 - С. 1211-1217), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, разработанный метод получения наноразмерных многокомпонентных сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой, путем термодеструкции металлсодержащих соединений в раствор-расплаве полимер – масло с последующей высокотемпературной обработкой не имеет аналогов в специализированной мировой и отечественной научной литературе. Данный метод получения литированных оксидов переходных металлов, разработанный при выполнении диссертационной работы, защищен патентом Российской Федерации (Воронов В.А. Композиционный катодный наноматериал для химических источников тока / В.А. Воронов, М.М. Губин, С.П. Губин, Д.Ю. Корнилов, А.В. Чеглаков // Патент РФ № 2536649 от 28.10.2013).

На автореферат поступили отзывы кандидата химических наук, и.о. научного сотрудника Коштыла Юрия Михайловича (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН), доцента, кандидата химических наук, и.о. заведующего кафедрой Румянцева Евгения Владимировича и доцента, кандидата химических наук Вашурина Артура Сергеевича (Ивановский государственный химико-технологический университет), кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Левченко Алексея Владимировича (Институт проблем химической физики РАН), доктора химических наук, главного научного сотрудника Бушковой Ольги Викторовны (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН), доктора химических наук, заведующего лабораторией нестационарных поверхностных процессов Сергея Леонидовича Синебрюхова и кандидата химических наук, руководителя группы химических источников тока Дениса Павловича Опры (Институт химии ДВО РАН), доцента, доктора физико-

математических наук Хомутова Геннадия Борисовича (Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова). В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. Отмечен должный системный подход к установлению корреляции между выбором метода и его условиями на основные физико-химические (элементный и фазовый состав, степень катионного разупорядочения, форму и распределение частиц по размерам) и электрохимические характеристики получаемых сложных оксидов различного стехиометрического состава. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечено отсутствие данных по составу электролита, применяемый в модельных ячейках, а также марки проводящей добавки и связующего, используемых при изготовлении электродов, отсутствуют литературные сведения о фазовых равновесиях в получаемых многокомпонентных системах, не всегда корректно использовалась принятая в электрохимии терминология. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

- *Разработан и реализован* новый подход к синтезу core/shell (ядро/оболочка) наночастиц сложных оксидов состава $Li_{1+z}(Ni_aMn_bCo_c)_{1-z}O_{2-\delta}$, покрытых тонкой углеродной оболочкой, с контролируемым элементным и фазовым составом, низкой степенью катионного смешения ионов лития и

переходных металлов, с узким распределением частиц по размерам с использованием оригинального метода термодеструкции металлсодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле с последующей высокотемпературной обработкой

- *Предложена* технология создания положительного электрода (анода) для литий-ионных систем, состоящего только из core/shell (ядро-оболочка) наночастиц сложных оксидов с графеном и связующего, без использования дополнительных высокопроводящих добавок.

- *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 увеличение содержания никеля в их составах на элементный и фазовый состав, степень катионного разупорядочения и морфологию.

Применительно к проблематике диссертации:

1) Результативно использован комплекс экспериментальных методик, включающих синтез смеси оксидов со строго заданным стехиометрическим составом, стабилизированных в углеводородной матрице, для дальнейшей высокотемпературной обработки с целью получения core/shell (ядро-оболочка) наночастиц многокомпонентного состава, покрытых углеродной оболочкой, золь-гель технологию, механохимическую активацию смеси прекурсоров с получением механокомпозитов как промежуточных продуктов для твердофазного синтеза.

2) В диссертационной работе *впервые изложены и научно обоснованы* аргументы, доказывающие значительное улучшение основных физико-химических и электрохимических свойств сложных оксидов, полученных методом термодеструкции металлсодержащих соединений в раствор-расплаве полимер-масло с последующей термической обработкой перед известными и широкоприменяемыми подходами.

3) Спектром современных физико-химических методов выявлены температурные области основных тепловых эффектов и фазовых переходов синтезированных объектов, при этом были подобраны оптимальные режимы термической обработки при использовании различных методах.

4) Выявлено влияние условий синтеза (атмосфера и температура обработки, содержание углеводов в реакторе, скорость нагрева и время выдержки) сложных оксидов на их основные физико-химические и электрохимические свойства.

5) Изучено влияния толщины и природы углеродной наноразмерной оболочки на поверхности сложных оксидов на основные физико-химические и электрохимические свойства электрода на его основе.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1) Разработан двухстадийный метод и подобраны оптимальные условия синтеза core/shell наночастиц 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 обладали конкурентоспособными электрохимическими характеристиками.

2) Предложена технология введения графена и его производных в объём вторичных частиц катодных материалов и создан положительный электрод (катод), состоящий только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном и связующего, без использования дополнительных высокопроводящих добавок.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

1) Результаты физико-химических методов анализа были получены на современном сертифицированном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые плановые процедуры поверки и калибровки по современным методикам с использованием сертифицированных и постоянно обновляемых баз данных.

2) Эксперименты выполнены с применением общелабораторного оборудования, по легко осуществляемым методикам, исключаяющим влияние случайных факторов на результаты, и с использованием широко доступных материалов и могут быть легко проверены.

3) Данные экспериментов, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо.

4) Применение конкретной методики исходных веществ и соответствующего оборудования аргументировано и научно обосновано.

Личный 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 испытаний, в обработке и обобщении литературных данных и полученных результатов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций и докладов на внутренних и международных конференциях.

6) 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 предложены новые решения актуальной задачи неорганической химии: разработаны и реализованы новые подходы к получению типа ядро/оболочка наноразмерных 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, с контролируемыми основными физико-химическими свойствами; установлены оптимальные условия их синтеза и влияния условий процесса получения на их основные физико-химические и электрохимические свойства; изучено влияния толщины и природы

углеродной наноразмерной оболочки на поверхности сложных оксидов на основные физико-химические и электрохимические свойства.

Диссертационная работа Воронова Всеволода Андреевича соответствует критериям, установленным пп. 9-14 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».

На заседании от «8» февраля 2017 года, протокол №13, диссертационный совет принял решение присудить Воронову Всеволоду Андреевичу учёную степень кандидата химических наук.

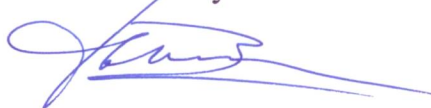
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет человек, проголосовали: за 21, против нет, недействительных бюллетеней нет (протокол заседания счетной комиссии № 4 от 08.02.2017).

Председатель диссертационного совета,
академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Быков Александр Юрьевич

08.02.2017

