

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Бузанова Григория Алексеевича
«ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ Li-Mn-O»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия»

Вследствие относительной устойчивости различных степеней окисления марганца и многообразия кристаллических структур образующихся соединений индивидуальные и сложные оксиды марганца многие годы привлекают внимание исследователей и находят широкое практическое применение. В последние два десятилетия этот интерес во многом связан с широким распространением и быстрым развитием литий-ионных аккумуляторов. В этом случае полиморфное многообразие оксидных соединений марганца, достаточно легко изменяющего свою степень окисления, предоставляет большой простор для творчества в области создания новых электродных материалов, необходимость в которых ощущается все более остро. Весьма привлекательными для практического использования свойствами соединений марганца являются их широкая распространенность в природе и обусловленная этим относительно невысокая стоимость сырья, используемого в производстве материалов. В то же время активное развитие исследований в области создания и использования марганец-содержащих электродных материалов выявило недостаток достоверной информации относительно их поведения при синтезе и эксплуатации. Те же особенности оксидных соединений марганца - полиморфное многообразие, структурная схожесть и склонность к образованию метастабильных соединений - привели к появлению весьма противоречивых данных относительно фазовых равновесий в системе Li-Mn-O при различных температурах и парциальных давлениях кислорода. В связи с этим представленная работа является важным шагом в решении актуальной научно-технической задачи создания научных основ производства марганец-

содержащих электродных материалов для современных литий-ионных источников тока.

Несмотря на традиционность многих подходов и методов, используемых в представленной работе Г.А. Бузановым получен ряд новых оригинальных научных результатов. При получении современных многокомпонентных оксидных материалов часто применяют химические методы синтеза, позволяющие за счет высокой химической гомогенности используемых прекурсоров существенно снизить температуру и продолжительность высокотемпературных стадий термообработки. Автору удалось показать, что в случае исследуемой им системы возможности традиционного керамического метода синтеза еще далеко не исчерпаны. Высокая диффузионная подвижность ионов лития даже при весьма умеренных температурах, а также грамотный выбор исходных соединений позволил автору предложить оригинальный способ получения литий-марганцевых шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4\pm\delta}$ с использованием гидрида лития. Количество лития, которое при этом удается ввести в шпинель при сохранении однофазности ($x = 1.25$), является рекордным для данного соединения и не достигается при использовании других методов синтеза.

Важной составляющей предложенного метода синтеза, обеспечивающей высокую эффективность его применения, является использование помола и, вероятно, механоактивации исходных компонентов в вибрационной мельнице Retsch MM400. К сожалению, направление работы, связанное с детальным исследованием происходящих при этом процессов, во многом выходит за рамки тематики проводимого исследования и поэтому, к сожалению, не получило достаточного развития в данной работе. В то же время в ходе проводимых исследований автором обнаружен ряд интересных эффектов, в частности, исчезновение на кривой ДТА интенсивного пика, отвечающего плавлению Li_2CO_3 , после механохимического воздействия на исходный реагент (Рис. 35-36).

Как отмечалось ранее, создание и развитие методов синтеза электродных материалов во многом сдерживается наличием весьма противоречивых экспериментальных данных о свойствах используемых соединений. Практическая значимость представленной работы во многом определяется большой и необходимой работой, проделанной Г.А. Бузановым по анализу и экспериментальной проверке литературных данных относительно возможности образования и условий существования различных фаз в системе Li-Mn-O. При этом автору удалось показать, что значительная часть из обнаруженных другими авторами соединений либо не наблюдается при данных условиях синтеза, что в лучшем случае указывает на их метастабильность, либо при детальном рассмотрении представляет собой смесь уже известных стабильных соединений исследуемой системы (с. 69-74, 84-86, 96-98).

Текст диссертации основан на большом объеме экспериментальной работы, проделанной Г.А. Бузановым, а подробно описанная методика проведения ряда экспериментов убеждает в наличии у него хороших экспериментальных навыков. Анализ литературы по теме диссертации проведен автором придирчиво и тщательно. Больше внимания можно было бы уделить анализу современной литературы, посвященной синтезу различных электродных материалов на основе оксидов марганца, однако уважения заслуживает и повышенное внимание автора к анализу работ предыдущего поколения исследователей, которые могут оказаться незаслуженно забытыми при использовании современных автоматизированных методов сбора и анализа научной информации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, а также отдельного раздела, посвященного обсуждению полученных результатов, и списка цитируемой литературы. Такая компоновка материала выглядит, как минимум, небесспорной, поскольку экспериментальные результаты, относящиеся к одной и той же фазе, в частности, к LiMnO_2 , в ряде случаев оказываются в разных разделах

работы, что осложняет их поиск и сравнения. Тем не менее, такой способ изложения используется в научной литературе и имеет свои преимущества, связанные с более последовательным и логичным характером изложения при анализе и сравнении собственных и литературных экспериментальных данных. При этом следует отметить, что выбор автором конкретных литературных данных для построения фазовых диаграмм явно заслуживает более детального рассмотрения. Этот раздел работы изложен, по моему мнению, слишком конспективно.

Работа Г.А. Бузанова прошла хорошую предварительную апробацию. По ее результатам опубликовано три научных статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикаций материалов диссертационных работ, а также патент РФ на гидридный способ получения литий-марганцевой шпинели. Различные аспекты работы обсуждались на шести всероссийских научных конференциях и семинарах и Российско-китайском симпозиуме по новым технологиям и материалам.

Представленная работа не лишена и некоторых недостатков.

1) Наиболее очевидным из них является не слишком удачный выбор автором названия диссертации. Значительная ее часть действительно посвящена экспериментальному исследованию фазовых равновесий в системе Li-Mn-O и анализу соответствующей литературы. Однако не менее интересная и, на мой взгляд, более значимая ее часть связана с практическими аспектами синтеза различных соединений в данной системе, в котором равновесные аспекты тесно, а зачастую неразрывно связаны с неравновесными. В связи с этим мне кажется, что более полно содержание представленной работы отражало бы название «Особенности фазообразования соединений и фазовые равновесия в системе Li-Mn-O».

2) Недостаточное внимание автором уделено вопросам экспериментального контроля парциального давления кислорода в различных газовых средах, используемых при синтезе. В первую очередь это относится к средам с малым $P(O_2)$ и содержащим восстановитель. Фактическое парциальное

давление кислорода в аргоне различных марок и различных производителей может отличаться весьма существенно. При этом широкое распространение и относительная доступность автомобильных датчиков контроля содержания кислорода (лямбда-сенсоров) делают техническое решение этой задачи вполне реальным и осуществимым в лабораторных условиях.

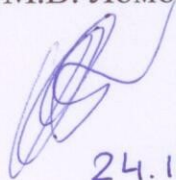
3) Одним из главных вопросов при построении фазовых диаграмм для твердых фаз в субсолидусной области всегда являются критерии достижения химического равновесия в системе и связанные с ними критерии деления существующих фаз на равновесные и метастабильные. К сожалению, комментарии автора по данному поводу рассеяны по различным разделам работы и не сформулированы достаточно определенно. Больше внимания следовало бы уделить и более детальному структурному анализу полученных соединений, особенно твердых растворов. Вследствие этого за рамками данной работы остались такие важные аспекты строения и структуры исследуемых соединений как возможность обмена катионами между подрешетками с образованием обратных шпинелей и кислородная нестехиометрия различных соединений. Последнее представляет особый интерес в случае твердых растворов с недостатком или избытком лития относительно классической стехиометрической формулы базового соединения.

4) Больше внимания следовало бы уделить и техническому редактированию представленных материалов, особенно автореферата диссертации. Отдельного упоминания заслуживают, в частности, ссылки в его тексте на рисунки XXX и XXXX, которые в действительности приведены под другими номерами. Не вполне понятно, что имел в виду автор под «гомогенными фазами» в положениях, выносимых на защиту, поскольку физико-химическое определение фазы подразумевает ее гомогенность. В тексте диссертации после рисунка 49 следует отдельный рисунок 49А, который в дальнейшем никак не обсуждается. При построении фазовых диаграмм и их разрезов не всегда указываются температуры и парциальные давления кислорода, к

которым они относятся. Значительно более весомо эти построения выглядели бы при наличии на них экспериментальных точек, на основании которых они были построены. Ощутимые неудобства при чтении работы создает склонность автора располагать подряд большие массивы разнородных экспериментальных данных, как, например, рис. 40 -49А на с. 51-56.

При этом необходимо отметить, что указанные замечания не затрагивают сути представленной работы и не влияют на общее положительное впечатление от этого большого, сложного и интересного экспериментального исследования. Диссертационная работа Г.А. Бузанова соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года, а ее автор, 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

24.10.2016

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

по диссертационной работе Бузанова Григория Алексеевича на тему
«Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O»
 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. <u>О.А. Shlyakhtin</u>, G.N. Mazo, M.S. Kaluzhskikh, D.A. Komissarenko, A. S. Loktev, A.G. Dedov, Compositional boundaries of $Nd_{2-x}Ca_xCoO_{4+\delta}$ at 900-1200°C, <i>Materials Letters</i>, 2012, vol. 75, pp. 20-22.</p> <p>2. К.А. Куриленко, О.А. Брылев, Т.В. Филиппова, А.Е. Баранчиков, <u>О.А. Шляхтин</u>, Криохимический синтез катодных материалов на основе $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ для литий-ионных аккумуляторов, <i>Наносистемы: физика, химия, математика</i>, 2013, т. 4(1), с. 105-112.</p> <p>3. <u>О.А. Shlyakhtin</u>, G.N. Mazo, S.A. Malyshev, L.N. Kolchina, A.V. Knot'ko, A.S. Loktev, A.G. Dedov, Cryogel synthesis and solid state reactivity of $NdCaCoO_4$, <i>Materials Research Bulletin</i>, 2013, vol. 48(2), pp. 245-249.</p> <p>4. К.А. Kurilenko, <u>О.А. Shlyakhtin</u>, О.А. Brylev, О.А. Drozhzhin. On the chemical interaction of $Li_{1+x}(Ni,Mn)O_2$ with carbon and carbon precursors, <i>Ceramics International</i>, 2014, vol. 40, pp. 16521-16527.</p> <p>5. К.А. Kurilenko, <u>О.А. Shlyakhtin</u>, О.А. Brylev,</p>

O.A. 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. 152C, pp. 255-264.

6. K.A. Kurilenko, D.V. Gorbunov, O.A. Shlyakhtin, 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(5), pp. 601-607.

7. S. A. Malyshev, O. A. Shlyakhtin, G. N. Mazo, A. V. Garshev, A. V. Mironov, A. S. Loktev, A. G. Dedov, Comparative analysis of NdCaCoO_4 phase formation from cryogel and from solid state precursors, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016.

DOI:10.1007/s10971-016-4224-8

Декан Химического факультета МГУ,

Академик РАН



В.В. Лунин

17.08.2016