

УТВЕРЖДАЮ

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

ОТЗЫВ

1 октября 2016

ведущей организации о диссертационной работе Г.А.Бузанова "Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Создание эффективных и относительно безопасных литий-ионных аккумуляторов стимулирует интерес к изучению фазовых особенностей системы Li-Mn-O, число работ по этой системе велико, однако они в большинстве случаев направлены на изучение электрохимических характеристик фаз, синтезированных и модифицированных различными способами. Во многих случаях исследователи этой технологически важной системы не делают различий между стабильными и метастабильными состояниями. Неоправданно мало внимания уделяется каталитическим свойствам этих фаз. Поэтому диссертационная работа Г.А.Бузанова, направленная на исследование стабильных и метастабильных состояний в системе Li-Mn-O и фазовых равновесий с их участием, несомненно, актуальна и своевременна.

Диссертационная работа построена традиционным образом. Во введении сформулирована актуальность работы. Первая глава диссертации отведена под литературный обзор, посвященный анализу сведений о существовании фаз в системах Li-O, Mn-O, стабильных кристаллических фаз системы Li-Mn-O. Эта часть обзора невелика по объему, но достаточно информативна и дает четкое представление о состоянии проблемы. Часть литературных данных, в частности способы получения и свойства стабильных и метастабильных фаз, а также твердых растворов на их основе обсуждается в разделах главы II.3. Кроме того автором выполнен краткий обзор по практическому применению

трехкомпонентных кристаллических фаз системы Li-Mn-O в виде литий-ионных вторичных перезаряжаемых источников тока, каталитическим свойствам литий-марганцевой шпинели. Наконец, обзор литературы завершается обзором данных о фазовых равновесиях в системе Li-Mn-O. Автор совершенно справедливо отмечает противоречивость и отрывочность информации, зачастую отсутствие четкого разделения между стабильными и метастабильными состояниями. В результате автор приходит к логичному выводу об отсутствии в литературе систематически обобщенного и непротиворечивого представления фазовых равновесий в системе Li-Mn-O и необходимости дальнейших исследований.

Вторая глава содержит всю информацию о проделанной автором работе и состоит из трех разделов. В “Методической части” приведены краткие сведения об использованных Г.А.Бузановым инструментальных методах анализа (РФА, оптическая эмиссионная спектрометрия, ДТА-ДСК), подготовке прекурсоров, использованных для синтезов в газовых средах, методиках проведения твердофазных синтезов и механохимической обработки реакционных смесей. В целом этот раздел производит хорошее впечатление и свидетельствует о высоком научном уровне экспериментальной части исследования.

Раздел “Экспериментальная часть” дает информацию о результатах изучения автором фазообразования при различных соотношениях Li:Mn и давлении кислорода. Выполнен обширный синтетический эксперимент по получению твердых растворов и фаз со структурой шпинели. Впервые предложен гидридный способ литирования шпинелей, характеризующийся мягкими условиями процесса, сравнительной чистотой получаемых продуктов, отсутствием вредных соединений. Это открывает широкие возможности по интеркаляции лития и других металлов в кристаллические структуры оксидных фаз. Гидридный способ литирования перспективен и для синтеза электродных материалов вторичных литий-ионных источников

тока, а также каталитических систем, в частности катализаторов конверсии природного газа. Разработанные в ходе выполнения диссертации методы синтеза фаз с определенным соотношением катионов перспективны при создании материалов на основе системы Li-Mn-O заранее заданного состава и с необходимыми свойствами. Это, несомненно, один из важнейших результатов диссертационной работы.

Диссертационная работа завершается выводами, списком литературы (164 ссылки) и приложения, в котором приведена ксерокопия патента.

Совокупность полученных в диссертации экспериментальных данных обобщена в последнем разделе второй главы II.3 “Результаты и обсуждение”. В ходе проведенной экспериментальной работы было подтверждено существование стабильных фаз на основе соединений  $\text{LiMnO}_2$  (три модификации),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (кубическая шпинель),  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (моноклинная модификация), а также на основе оксидов  $\text{MnO}$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . В тоже время не было подтверждено существование стабильных фаз на основе группы соединений, приводимых в литературе. Сделана оценка влияния прекурсоров, парциального давления кислорода температуры синтеза на состав и структуру образующихся продуктов.

Таким образом в диссертационной работе впервые на основе собственных экспериментальных данных систематизирована и обобщена информация о стабильных и метастабильных субсолидусных фазовых равновесиях в системе Li-Mn-O при наличии твердых растворов. Построены зависимости парциального давления кислорода от температуры и x-y-проекция P-T-x-y-фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O для стабильных фазовых равновесий, а также x-y-изотермы технологически важной квазитройной системы на основе оксидов лития, марганца (II) и марганца (IV).

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

результатов независимых методов друг с другом и с литературными данными. Замечания и вопросы по диссертации.

1. Не ясно, почему автор не проанализировал предварительно содержание воды в кристаллогидрате ацетата марганца (II), а использовал явно выветренный образец? Не ясно, происходил ли гидролиз соли при прокаливании и какие продукты получаются при этом?
2. В тексте диссертации не четко дана информация о том, как хранили приготовленные препараты марганца (II), в частности  $MnO$ ? Ведь хорошо известно, что эти соединения очень легко окисляются кислородом.
3. При синтезах у автора были явно щелочные среды, оправдано ли тогда использование кварцевых пробирок? Не происходило ли загрязнение реакционных продуктов силикатами?
4. Представляется целесообразным привлечь к анализу вопроса об устойчивости соединений и твердых растворов термодинамические данные, в том числе и найденные по методам сравнительного расчета М.Х.Карапетьянца. Почему автор не воспользовался этим?
5. Выводы по диссертации №№ 1, 2 и 3 малоинформативны.
6. Ни в автореферате, ни в диссертации нет информации о личном вкладе автора в выполненную работу. Для такой сложной и многоплановой научной работы это представляется необходимым.

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, институте неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Ивановском химико-технологическом университете, Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева, Химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова, Саратовском государственном

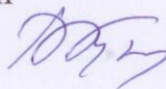
университете им. Н.Г.Чернышевского.

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

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева от 14 октября 2016 года, протокол №2.

По объему и качеству выполненного синтетического и физико-химического эксперимента, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии и технологии (литий-ионные батареи, катализ) диссертация Г.А.Бузанова, несомненно, соответствует "Положению о порядке присуждения ученых степеней" №842 от 24.09 2013 года, в частности пунктам 9 и 14, отвечает паспорту специальности 02.00.01-неорганическая химия по формуле и области исследования. Григорий Алексеевич Бузанов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева, д.х.н.



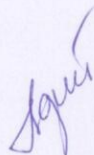
В.В.Кузнецов

Профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева, к.х.н.



А.Я.Дупал

21.10.2016



**Сведения о ведущей организации**  
 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.

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени 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	<a href="mailto:rector@muctr.ru">rector@muctr.ru</a>
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) Solov'ev S. N. Standard Enthalpy of Formation of Crystalline Ca[NiF<sub>6</sub>] / S. N. Solov'ev, K.I. Shatalov, A.Ya. Dupal // Russian Journal of Physical Chemistry A- 2014.- V.88- No. 5- P.893-895.</p> <p>2) Lazarev V.M. Heat capacity, entropy of Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, and Gd), and the high-temperature enthalpy of Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln = Eu, Dy, and Ho) / V.M. Lazarev Y.L. Suponitskiy S.E. Liashenko // Russian Journal of Physical Chemistry A- 2016.- V. 90- № 5- P.911–913.</p> <p>3) Kuznetsov V.V. nPd<sup>0</sup>·(H<sub>x-2n</sub>MoO<sub>3</sub>) Composites as Catalysts of Methanol and Formic Acid Electrooxidation / V.V. Kuznetsov, R.S. Batalov, B.I. Podlovchenko // Russian Journal of Electrochemistry- 2016.- V. 52- № 5- P.408–419.</p> <p>4) Podlovchenko B.I. Palladium catalyst modified with molybdenum bronze as a possible alternative to platinum in the methanol oxidation reaction / B.I. Podlovchenko,</p>

V.V. Kuznetsov, R.S. Batalov // Journal of Solid State Electrochemistry- 2016.- V. 20- №2- P. 589–595.

5) Kuznetsov V.V. Anodic electrocrystallization of molybdenum(VI) doped thallium and lead oxides / V.V. Kuznetsov S.Yu. Kladiti E.S. Kapustin V.A. Kolesnikov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering- 2015.- V.49- №3- P.239-245.

6) Kuznetsov V.V. Electrochemical behaviour of manganese and molybdenum mixed-oxide anodes in chloride- and sulfate-containing solutions / V.V. Kuznetsov, S.Yu. Kladiti, E.A. Filatova, A.V. Kolesnikov // Mendeleev Communications- 2014.- V.24- №6 - P.365-367.

7) Sigaev V. N. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission / V. N. Sigaev, N.V. Golubev, E. S. Ignat'eva, V. I. Savinkov, M. Campione, R. Lorenzi, F. Meinardi, A. Paleari // Nanotechnology- 2012.- V.23- P.1-7.

8) Lukashova N.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids / N.V. Lukashova, A.G. Savchenko, Yu.D. Yagodkin, A.G. Muradova, E.V. Yurtov // Journal of Alloys and Compounds- 2014.- V.586- P. S298–S300.

9) Malashkevich G.E. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals / G.E. Malashkevich, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.Kh. Mamadzhanova, A.A. Sukhodola, A. Paleari, P.D. Sarkisov, A. N. Shimko // Materials Chemistry and Physics- 2012.- V.137- P.48-54.

10) Kuz'micheva G.M. Structural perfection of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{MoO}_4:\text{Yb}$  laser crystals / G.M. Kuz'micheva,

I. A. Kaurova, E.A. Zagorul'ko, N.B. Bolotina, V.B. Rybakov, A.A Brykovskiy, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A.Subbotin // Acta Materialia- 2015.- V.87- P.25-33.

Руководитель организации, ВРИО ректора член-корр. РАН



Е.В. Юртов

«21» октября 2016 г.

