

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории межфазных границ и электрокатализа Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, **Клюева А.Л.** на диссертацию **Годунова Евгения Борисовича** «Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа посвящена изучению влияния стехиометрии оксидов марганца на скорость взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими восстановитель. Работа включает в себя большое количество экспериментов по кинетике растворения оксидов, синтезу, электрохимической кинетике, что соответствует выбранной специальности «физическая химия».

**Актуальность** данной диссертационной работы определяется практической ценностью, связанной с поиском эффективных способов утилизации отработанных цинк-марганцевых химических источников тока, а также глубокой переработки марганцевых руд, что актуально в связи с проблемами импортозамещения и охраны окружающей среды.

**Новизна** работы заключается в применении методов и подходов электрохимической кинетики наряду с классическими экспериментами по кинетике растворения оксидов. Это позволяет детально раскрыть механизмы окислительно-восстановительных реакций, протекающих во время растворения оксидов: как катодных стадий (восстановление марганца до более низких степеней окисления), так и анодных стадий (окисление кислорода воды в случае растворения в серноокислых растворах и окисление оксалат- и цитрат-ионов в случае добавления щавелевой и лимонной кислот).

**Практическая значимость** заключается в том, что предложенные добавки щавелевой и лимонной кислот ускоряют и облегчают растворение оксидов марганца в серноокислых растворах, что отражено в полученном патенте.

**Достоверность** полученных данных подтверждается использованием в работе современных физико-химических методов, обеспечивающих

логичность и самосогласованность результатов, а также их сопоставлением с известными литературными источниками.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической главы, в которой приведены описания объектов исследования, их синтеза, методов исследования, и экспериментальной части, содержащей полученные результаты и их обсуждение, выводов и списка цитированной литературы.

На основании *литературного обзора* автор очертил круг ранее неизученных вопросов, касающихся механизмов растворения оксидов марганца в присутствии восстановителей – карбоновых кислот, определив таким образом цель и задачи исследования, что соответствует логике построения диссертационной работы. Автор рассмотрел различные теории и модели растворения оксидов, выявил их достоинства и недостатки; используя представления гетерогенной кинетики, произвел анализ различных уравнений изменения поверхности растворяющейся частицы.

Во *второй главе* описаны методы синтеза объектов исследования. Полученные образцы охарактеризованы с помощью набора современных методов (ИК, РФА, ТГМ), что позволило достаточно полно и однозначно установить состав и строение синтезированных образцов. Подробно и полно описаны методики кинетических экспериментов, методики математической и статистической обработки экспериментальных данных.

Обсуждение *результатов* написано доступным языком, полученные данные обсуждаются детально и подробно, указаны необходимые ссылки на литературные источники. Основные результаты опубликованы в 18 публикациях, из них 5 в научных журналах Перечня ведущих рецензируемых и научных журналов, рекомендованных ВАК РФ. По материалам диссертации получен один патент, что ещё раз подчеркивает практическую значимость и актуальность работы. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание работы.

Среди основных достижений работы можно выделить следующие:

1. Получен большой массив экспериментальных данных, на основе которых на высоком уровне проведено математическое моделирование.

2. Произведен анализ моделей и сделаны четкие выводы о влиянии различных факторов на кинетику растворения оксидов марганца с различной стехиометрией в сернокислых растворах.
3. Автором успешно использованы электрохимические методы, достаточно сложные для понимания неспециалиста в области электрохимии, а информация, извлеченная из них, позволила расширить и дополнить данные по кинетике.

В целом, работа производит впечатление законченного исследования, однако имеются ряд **замечаний:**

***Оформительского характера.***

1. В литературном обзоре, в подписях к рисункам не везде указаны ссылки на цитируемую литературу, хотя в тексте они наличествуют (рис. 1.8 – 1.10, 1.15 – 1.16, 1.18 – 1.21).
2. В пункте 2.6 допущена неточность определения: «спектрофотметрический метод расчета...», по-видимому, следует трактовать, как «метод расчета доли растворенного вещества по спектрофотометрическим данным...».
3. Подпись к рис. 4.5 неточна – как следует из текста, правильнее будет следующая формулировка: «Циклические вольтамперограммы (10мВ/с),  $MnO_2/Pt$  электроде, полученном окислением ...».
4. Графики поляризационных измерений следует оформлять в едином стиле в виде зависимости тока от напряжения.

***По содержанию работы:***

5. Не совсем понятно во всем тексте диссертации употребление словосочетания «стехиометрический и нестехиометрический состав». Достаточно одного термина «стехиометрический состав».
6. Обсуждение влияния заряда и скачка потенциала на границе оксид/раствор на кинетику растворения следовало бы провести, сославшись на классические первоисточники и монографии.
7. Для корректного сравнения анодных и катодных процессов восстановления  $MnO_2/Pt$  электрода в растворах серной кислоты и серной с добавкой щавелевой и лимонной кислот, следовало бы использовать одинаковую скорость развертки потенциала.

### **Заключение.**

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Оценивая диссертацию в целом, считаю, что она выполнена на высоком научном уровне, с привлечением современных методов, и является целостным и законченным исследованием. Положения, выносимые на защиту и выводы работы обоснованы; результаты могут быть использованы в промышленности при переработке как первичного, так и вторичного сырья.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «02.00.04 – физическая химия» (приказ Минобрнауки России от 25 февраля 2009 г. N 59 Номенклатуры специальностей научных работников (редакция от 11 ноября 2011 года)) в частях 2, 3, 7, 10, 11.

Автореферат правильно передаёт основное содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа **«Влияние стехиометрического состава оксидов марганца на скорость взаимодействия с серноокислыми растворами, содержащими щавелевую и лимонную кислоты»** отвечает требованиям ВАК РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а её автор, **Годунов Евгений Борисович**, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный сотрудник Института  
физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,

кандидат химических наук **Клюев А.Л.** \_\_\_\_\_

Подпись научного сотрудника,  
кандидата химических наук  
Клюева Алексея Леонидовича заверяю

Ученый секретарь Института  
физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,

кандидат химических наук **Варшавская И.Г.**

