

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 «9» ноября 2016 г. протокол № 7

О присуждении Бузанову Григорию Алексеевичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O» по специальности 02.00.01- неорганическая химия принята к защите 17 августа 2016 года, протокол № 4 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 Бузанов Григорий Алексеевич 1988 года рождения, в 2011 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова», в 2014 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук), работает в должности научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории химии лёгких элементов и кластеров.

Научный руководитель – Нипан Георгий Донатович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов 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:

Казенас Евгений Константинович, доктор технических наук, заведующий Аналитической лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова 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 общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктором химических наук Виталием Владимировичем Кузнецовым и профессором кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, кандидатом химических наук Алексеем Ярославовичем Дупалом указала, что диссертационная работа Бузанова Григория Алексеевича по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии и технологии, диссертационная работа Бузанова Григория Алексеевича 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 18 опубликованных работ, в том числе 11 работ по теме диссертации, из них – 3 статьи, опубликованные 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. Бузанов Г.А. Изотермические диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O-MnO-MnO}_2$ / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. // Доклады академии наук-2015.- Т.465- №3- С.310-313 2. Бузанов Г.А. Получение стабильных фаз в системе $\text{Li}_2\text{O-MnO-MnO}_2$ / Г.А. Бузанов Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Физика и химия обработки материалов- 2015.- №5 -С.96-98. 3. Бузанов Г.А. Фазы со структурой шпинели в системе $\text{Li}_2\text{O-MnO-MnO}_2$ / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Перспективные материалы-2015.- №9- С.23-28.), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, построенные $P(\text{O}_2)$ -Т и х-у-проекции Р-Т-х-у-фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O для стабильных субсолидусных равновесий с участием твердых растворов, а также х-у-изотермы технологически значимой квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O-MnO-MnO}_2$ не имеют аналогов в специализированной мировой и отечественной научной литературе. Гидридный метод получения литированных шпинелей, разработанный при выполнении диссертационной работы, защищен патентом Российской Федерации (Бузанов Г.А. Способ получения литированного двойного оксида лития и марганца со структурой шпинели / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Патент РФ RU 2591154 от 10.07.2016. Бюлл. № 19).

На автореферат поступили отзывы кандидата химических наук Ретивова Василия Михайловича (Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА»), доцента, кандидата химических наук Рукк Наталии

Самуиловны (Институт тонких химических технологий Московского Технологического Университета), кандидата химических наук Костикова Сергея Васильевича и кандидата физико-математических наук, Миняева Сергея Игоревича (Акционерное Общество «Корпорация «Московский институт теплотехники»), доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Инги Григорьевны Васильевой (Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской академии наук). В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. Отмечен должный системный подход к изучаемой системе и своевременность появления этой диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечено отсутствие данных по экспериментальному исследованию свойств полученных образцов (электрохимических и каталитических), отсутствие данных термического анализа и неточности в приведенных рисунках (отсутствие конкретных температур, для которых приведены данные субсолидусных равновесий), отсутствие указаний о градуировочных приемах при оценке соотношения фаз при интерпретации данных рентгенофазового анализа в отдельных случаях. 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

- *Была разработана* новая нетрадиционная экспериментальная методика, позволившая получать чистые образцы литированных шпинелей- твердых растворов $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$ с рекордным содержанием лития ($x=1,25$) при

использовании доступных реагентов- стехиометрической шпинели LiMn_2O_4 и гидрида лития в качестве литирующего агента, мягких условий и несложного общелабораторного оборудования. Указанные твердые растворы представляют интерес для применения в качестве катодных материалов во вторичных литиевых батареях.

- К важной научно-технологической проблеме – непротиворечивому описанию фазовых равновесий в системе с перспективными соединениями применен классический метод физико-химического анализа в совокупности с разработанными экспериментальными методиками, в т.ч. гидридным способом литирования, в результате чего с помощью набора соответствующих диаграмм в широком диапазоне температур и давлений описаны фазовые равновесия (в т.ч. метастабильные) с участием наиболее перспективных с технологической точки зрения фаз.

- Доказана зависимость фазового и химического состава образующихся твердых растворов от порядка парциального давления при синтезе, химической природы прекурсоров, способа их обработки и температуры.

Применительно к проблематике диссертации:

1) Результативно использован комплекс экспериментальных методик, каждая из которых включает стадию механохимической активации смеси прекурсоров с получением механокомпозитов как промежуточных продуктов для твердофазного синтеза в среде с заданным парциальным давлением кислорода.

2) В диссертационной работе впервые изложены и научно обоснованы аргументы, доказывающие отнесение равновесия $\text{LiMnO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$, наблюдаемому при гидридном литировании шпинелей, к метастабильному.

3) Раскрыты существенные несоответствия существовавших ранее представлений о фазовых равновесиях в тройной системе Li-Mn-O (и их графических представлений), а именно отсутствие дифференциации между стабильными и метастабильными равновесиями, а также некорректность

использования экспериментальных и расчетных данных, полученных косвенными методами или в условиях, далеких от равновесных.

4) На примере метастабильного равновесия $\text{LiMnO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ раскрыта идея, что каждое метастабильное равновесие в системе характеризуется единственной частной диаграммой.

5) Разработана специальная стратегия изучения гетерогенных равновесий в подобных системах.

6) На основании тщательного анализа свойств индивидуальных веществ и условий, предложены и экспериментально изучены механизмы, происходящие при гидридном литировании шпинели.

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

1) Разработан нетрадиционный способ получения литрованных шпинелей с рекордным содержанием лития- перспективных материалов для катодов литиевых батарей, который был защищен патентом Российской Федерации.

2) Созданы научные основы, необходимые для организации технологического процесса для получения фаз с воспроизводимыми свойствами для создания электродных материалов литиевых батарей и катализаторов

3) Разработаны оптимизированные методы получения тройных фаз системы Li-Mn-O с применением метода механохимической активации

4) Определены области гомогенности по литию твердых растворов на основе LiMn_2O_4 и Li_2MnO_3 - перспективных материалов для окислительной конденсации метана.

5) Разработаны практические рекомендации по синтезу твердых растворов в системе Li-Mn-O

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ:

- 1) Результаты физико-химических методов анализа были получены на современном сертифицированном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые плановые процедуры поверки и калибровки по современным методикам.
- 2) Применение апробированных методик и ряда оригинальных приемов на современном оборудовании гарантировало получение достоверных результатов.
- 3) Использование сертифицированных и постоянно обновляемых баз данных сделало возможным достоверную интерпретацию данных инструментальных методов анализа.
- 3) Использованы методики и приемы, исключаящие влияние случайных факторов на результаты эксперимента
- 4) Показана воспроизводимость результатов экспериментов, выполненных в различных условиях
- 5) Эксперименты выполнены с применением общелабораторного оборудования, по легко осуществляемым методикам и с использованием широко доступных материалов и могут быть легко проверены.
- 6) Данные экспериментов, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо.
- 7) Данные экспериментов обработаны и визуализированы современными программными комплексами, исключаящими неоднозначную трактовку
- 8) Применение конкретной методики исходных веществ и соответствующего оборудования аргументировано и научно обосновано.

- для теории:

- 1) Теоретическая основа работы опирается на общепризнанные фундаментальные подходы, прежде всего- классической теории физико-химического анализа, исключаящей неоднозначную трактовку результатов.
- 2) Данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с опубликованными достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо.

3) Используются современные методики сбора, обработки и визуализации информации

4) Для обобщения использованы большие выборки экспериментальных данных в сопоставлении с данными опубликованных достоверных источников из специализированной научной и патентной литературы, в части, где это сопоставление допустимо

4) Научно обоснованы и аргументированы приемы и методы обобщения полученной информации с обоснованием их выбора

Личный вклад соискателя состоит во включенном участии на всех этапах выполнения диссертационной работы, а именно- разработке стратегии решения задач диссертационной работы, проектировании схемы и создание экспериментальной установки для синтеза в контролируемой атмосфере, планировании и проведении экспериментов, получение первичных экспериментальных данных физико-химическими методами анализа, создания конкретных синтетических методик, обработке, интерпретации и обобщению результатов на всех стадиях работы, подготовке основных публикаций в рецензируемых изданиях.

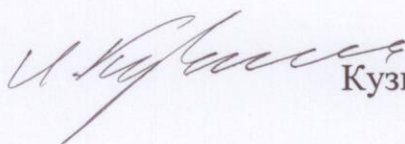
Таким образом, диссертация Бузанова Григория Алексеевича «Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных задач современной неорганической химии, в числе которых непротиворечивое описание фазовых равновесий в широком интервале давлений и температур в технологически важной системе Li-Mn-O с участием твердых растворов, разработка гидридного способа получения литированных шпинелей, исследование метастабильных равновесий в системе Li-Mn-O а также оптимизация методик синтеза твердых растворов в этой системе.

Диссертационная работа Бузанова Григория Алексеевича соответствует критериям, установленным пп. 9 – 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 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 «9» ноября 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Бузанову Григорию Алексеевичу учёную степень кандидата химических наук.

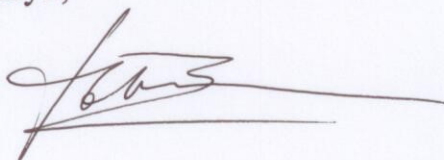
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - нет человек, проголосовали: за 21, против нет, недействительных бюллетеней нет (протокол заседания счетной комиссии №1 от 09.11.2016).

Председатель диссертационного совета,
академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук,



Быков Александр Юрьевич

09.11.2016

