

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.

Н.С.Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,

профессор РАН В.К. Иванов

«01» августа 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O» выполнена в Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации, с 2010 г. – по настоящее время, соискатель Бузанов Григорий Алексеевич работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, вначале старшим лаборантом с высшим профессиональным образованием, а затем в должности научного сотрудника (с 2011 г.).

В 2011-2014 г.г. обучался в аспирантуре ИОНХ РАН.

Научный руководитель- ведущий научный сотрудник, доктор химических наук Нипан Георгий Донатович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Бузановым Григорием Алексеевичем проведен детальный анализ положения дел в материаловедении литий-марганцевых оксидов, используемых в электрохимических батареях, особое внимание уделено области исследования фазовых равновесий в системе Li-Mn-O. Сопоставлены классические и современные методы синтеза фаз исследуемой системы, оценены возможности каждого из них. Используются графические представления фазовых равновесий в системе Li-Mn-O, рассмотрены возможности их практического использования.

В методической части диссертации описаны физико-химические методы анализа и приемы, примененные при выполнении экспериментов.

Экспериментальная часть посвящена разработке и описанию новых методик, а также последовательности их применения при проведении исследования.

Рассмотренное исследование является актуальным, поскольку позволяет расширить представления о фазовых равновесиях не только в выбранной системе, тройные фазы которой имеют важное техническое значение, но и в других многокомпонентных системах, содержащих легколетучий компонент. Разработанные при выполнении исследований по диссертации Бузанова Г.А. методики позволяют предложить новые способы получения тройных фаз в системе Li-Mn-O, в частности, гидридное литирование шпинелей LiMn_2O_4 .

Для решения поставленных в диссертации задач, автором выполнен значительный объем экспериментальных исследований, как синтетического, так и аналитического характера.

Полученные данные о фазовых равновесиях вносят весомый вклад в развитие систематического материаловедения технологически важной системы Li-Mn-O.

В диссертации Бузанова Григория Алексеевича «Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O» поставлены и решены практически значимые и актуальные проблемы как неорганической химии, так и неорганического материаловедения.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертация является самостоятельной, полноценной и законченной научно-исследовательской работой в традициях российской школы физико-химического анализа.

Автором сделан обзор литературных и патентных данных по теме диссертации, поставлены цели и конкретные задачи, сформулированы подходы к решению поставленных задач, разработаны и обоснованы предложенные экспериментальные методики, проведены синтезы, а также систематизированы данные физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем в.н.с., д.х.н. Г.Д. Нипаном обобщены результаты и сформулированы выводы.

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Использование в работе современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, представление и обсуждение полученных результатов на ряде российских и международных конференциях позволяют судить о достоверности проведенных исследований и корректности сделанных выводов.

Выводы, сделанные Бузановым Г.А. в диссертации научно обоснованы и представляют собой аналитическое обобщение результатов экспериментальной работы, выполненной с применением современных методов физико-химических методов анализа

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Научная новизна работы состоит в:

1) разработке гидридного способа получения литированных шпинелей $Li_{1+x}Mn_2O_{4+\delta}$ с максимальным значением $x=1.25$, позволяющего в мягких условиях получать шпинели с заданным количеством введенного лития и

отличающегося рядом важных преимуществ по сравнению с известными методами литирования;

2) разработке и оптимизации твердофазных методов синтеза тройных фаз в системе Li-Mn-O с применением метода механохимической активации;

3) оценке влияния температуры, парциального давления кислорода и природы прекурсоров на фазовый состав продуктов при синтезе фаз тройной системы Li-Mn-O;

4) систематизации данных и графическом описании стабильных фазовых равновесий в тройной системе Li-Mn-O с участием твердых растворов, при использовании собственных экспериментальных результатов и литературных данных. В частности, автором построены $P(O_2)$ -T и x-y-проекции P-T-x-y-фазовой диаграммы тройной системы Li-Mn-O для стабильных субсолидусных равновесий с участием твердых растворов, позволяющие непротиворечиво описать фазовые равновесия в тройной системе Li-Mn-O в широком интервале давления и температуры;

5) рассмотрении механизмов процессов, происходящих при взаимодействии LiH со стехиометрической шпинелью $LiMn_2O_4$ в атмосфере инертного газа (гидридное литирование шпинели);

6) описании стабильных фазовых равновесий (x-y-изотермы) в частной квазитройной системе Li_2O -MnO-MnO₂, включающей в себя технологически значимые фазы;

7) определении метастабильных состояний системы Li-Mn-O;

8) получении по твердофазной методике твердых растворов $Li_{2+x}MnO_{3+\delta}$ (1123 K, $p(O_2)=21$ кПа) – перспективных композитов-катализаторов окислительной конденсации метана.

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

Практическая значимость работы определяется потребностями современных технологий в катодных материалах для вторичных литий-ионных батарей повышенной емкости и катализаторах окислительной конденсации метана.

Полученные диаграммы фазовых равновесий системы Li-Mn-O могут быть использованы для направленного синтеза тройных фаз этой системы.

Методики синтеза с использованием механической активации позволяют оптимизировать условия получения тройных фаз системы Li-Mn-O. Разработанный гидридный литирования шпинелей позволяет в мягких условиях без применения нетехнологичных веществ и операций получать гомогенные материалы с заданным количеством введенного лития. Гидридный способ может быть масштабирован и внедрен в производство.

Ценность научных работ соискателя заключается в установлении условий, – концентрация компонентов, парциальное давления кислорода, температура, – при которых в равновесии сосуществуют кристаллические фазы системы Li-Mn-O. В диссертации рассмотрены механизмы процессов, происходящих в кристаллитах при взаимодействии гидрида лития и шпинели LiMn_2O_4 в атмосфере инертного газа.

Установлена взаимосвязь между парциальным давлением кислорода, температурой и природой прекурсоров с фазовый составом образующихся кристаллитов.

Работа Бузанова Григория Алексеевича полностью соответствует требованиям пп. 9 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертация Бузанова Григория Алексеевича соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия, в частности, П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, П.4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях, П.5.

Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 3 статьях в журналах из перечень рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 7 тезисах российских и международных конференций, получен 1 патент на изобретение:

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.
4. 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.
5. Vuzanov G.A. Phase diagram of Li-Mn-O system / G.A. Vuzanov, G.D. Nipan // Сборник трудов XIII Российско-китайского симпозиума «Новые технологии и материалы», 21-25.09.2015.- Казань, Россия-2015.- Т.1- С.127-129.
6. Бузанов Г.А. Особенности получения стабильных фаз в системе Li-Mn-O / Г.А. Бузанов // Сборник трудов XII Российской ежегодной конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических

материалов (с международным участием)», 13-16.10.2015.- Москва, Россия - С.316-317

7. Нипан Г.Д. Стабильные фазовые состояния в системе Li-Mn-O / Г.Д. Нипан, Г.А. Бузанов. // Сборник трудов «Научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 3-5.06.2015.- Екатеринбург, Россия. - 2015.- С.365-367

8. Бузанов Г.А. Синтез стабильных фаз в системе Li-Mn-O / Г.А. Бузанов // Тезисы Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва, Россия. 1-4.06.2015.- С.287-289

9. Бузанов Г.А. Использование механохимической активации прекурсоров при интеркаляции лития в оксидные литий-марганцевые шпинели / Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.. // Сборник тезисов VI международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва. 10-13.11.2015.- С.337-338.

10. Бузанов Г.А. Литирование оксидной литий-марганцевой шпинели / Г.А. Бузанов, Г.Д. Нипан, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Сборник трудов X Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)», г. Иваново, Россия. 26-30.10.2015.- С.127.

11. Buzanov G.A. The ability of lithium-manganese oxide spinel lithiation / G.A. Buzanov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Тезисы Второй Всероссийской конференции с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов», г.Новосибирск, Россия., 25-28.10.2015.- С.49.

Диссертационная работа «Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li-Mn-O» Бузанова Григория Алексеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

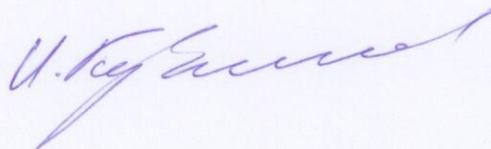
Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров от 23 июня 2016 г.

Присутствовало на заседании 26 человек.

Результаты голосования: «за»- 26 чел., «против»- 0 чел., «воздержалось»- 0 чел.

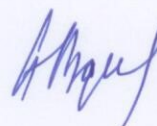
Протокол № 2 от 23 июня 2016 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, академик



Кузнецов Н.Т.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии лёгких элементов и кластеров, старший научный сотрудник, кандидат химических наук



Авдеева В.В.