

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК.

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **20.02.2019 г., № 2**

О присуждении **Саетовой Наиле Саетовне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические свойства литий-боратных стёкол и композитов на их основе» по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» принята к защите **17 декабря 2018 г. (протокол заседания № 9)**, диссертационным советом Д 004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Саетова Наиля Саетовна, 1993 года рождения, в 2014 году окончила факультет строительного материаловедения ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Первого Президента Российской Федерации Б. Н. Ельцина» по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», в 2018 году окончила очную аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН, работает младшим научным сотрудником лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук **Расковалов Антон Александрович**, старший научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Патракеев Михаил Валентинович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН;

2. **Тюрнина Наталья Геральдовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов РАН, *дали положительные отзывы о диссертации.*

Ведущая организация ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) в своем положительном заключении, подписанном Уваровым Николаем Фавстовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией неравновесных твердофазных систем, и Улихиным Артемом Сергеевичем, кандидатом химических наук, сотрудником той же лаборатории, указала, что в работе решена важная задача в области физической химии стеклообразных проводников – определены закономерности изменения строения литий-боратных стёкол в зависимости от типа вводимого оксида и выявлена взаимосвязь между структурой таких стёкол и их физико-химическими свойствами.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 15 работ общим объемом 4 печатных листа, из них в рекомендованных ВАК журналах – **4 статьи**. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. Saetova, N.S. The influence of lithium oxide concentration on the transport properties of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system / N.S. Saetova, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T.V. Yaroslavtseva, O.G. Reznitskikh, N.I. Kadyrova // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2016. – V. 443. – P. 75–81.

2. Saetova, N.S. Conductivity and spectroscopic studies of $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses / N. S. Saetova, A. A. Raskovalov, B. D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, E. V. Zabolotskaya, N. I. Kadyrova, A. A. Telyatnikova // *Ionics.* – 2018. – V. 24. – P. 1929–1938.

3. Il'ina, E.A. Interface features between $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 47.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{B}_2\text{O}_3$ glassy cathode and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte / E.A. Il'ina, A.A. Raskovalov, K.V. Druzhinin, N. S. Saetova, B.D. Antonov, V.I. Pryakhina // *Electrochimica Acta.* – 2018. – V. 285. – P. 326–335.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор химических наук **Парфенюк В. И.**, главный научный сотрудник лаборатории новых материалов на основе макроциклических соединений Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново. Сделаны замечания:

- Не приведены погрешности полученных величин;
- На рис. 1а проведены прямые линии по трём точкам.

2. Кандидат химических наук **Снытников П.В.**, старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск:

- Какие параметры и в каких пределах варьировали при синтезе?
- В тексте имеются опечатки

3. Доктор химических наук **Попова С.С.**, сотрудник кафедры технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств Энгельсского технологического института:

- Каковы погрешности выбранных методов измерения?
- Трудно читаются рисунки 1 и 6.

4. Кандидат химических наук **Нечаев Г.В.**, старший научный сотрудник НИЦ «Топаз» группы компаний «InEnergy», г. Москва:

- Почему зависимости $E_{акт}$ и σ от состава на рис.2 имеют разный характер?
- Устойчивы ли полученные композиты по отношению к литию?
- Почему проводимость композитов не растет при добавке стекла > 4 мас. %?
- Чем был обусловлен выбор электролита для создания модельной ячейки?
- Будет ли обеспечиваться плотный контакт, если взять высокоплотную керамику?

5. Кандидат химических наук **Фролов Е.И.**, доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

- Из каких соображений были выбраны разрезы исследуемых в работе систем?
- Почему для создания композитов использовался твёрдый электролит $Li_7La_3Zr_2O_{12}$?
- Не очень точно приведён состав стекла $65Li_2O \cdot 27B_2O_3 \cdot 8SiO_2$.
- Есть опечатка в выводе номер два.

6. Кандидаты химических наук **Пайвин А.С.**, старший научный сотрудник, и **Иванов А.В.**, научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических расплавов Института металлургии РАН, г. Екатеринбург:

- Для отсутствия взаимодействия в композитах нужны доказательства помимо КР.
- Что является восстановителем ванадия в системе $30Li_2O - (70-x)V_2O_3 - xV_2O_5$?
- Чем объяснить увеличение проводимости и снижение энергии активации композитов при добавке стекла? Образуются дополнительные ионные связи?

7. Кандидат физико-математических наук **Гребенев В.В.**, старший научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии РАН, г. Москва:

- Влияет ли образование мультиборатных групп на свойства стёкол?
- Изучалось ли влияние добавки стекла на микроструктуру композитов?

8. Доктор химических наук **Кузнецов С.А.**, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии и кандидат химических наук **Долматов В. С.**, сотрудник той же лаборатории Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра, г. Апатиты:

- Возможна ли деградация электролита и электрода в модельной ячейке?
- Нет интерпретации характера концентрационных зависимостей на рис.4.
- На основании чего выбран разрез в системе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$?

9. Кандидат химических наук **Ушакова Ю.Н.**, заведующий кафедрой неорганической и физической химии и кандидат химических наук **Калинина Л.А.** профессор той же кафедры Вятского государственного университета, г. Киров:

- Имеются опечатки, не везде приведены доверительные интервалы;
- Почему синтез композитов проводили при 1150°C ? А если температуру увеличить?

10. Кандидат физико-математических наук **Бобриков И.А.**, старший научный сотрудник лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна:

- Что влияет на проводимость композитов? Почему она максимальна при содержании стекла 3 мас. %?
- Как была рассчитана концентрация ионов V^{4+} ?
- Почему в качестве электролита для ячейки выбран не самый лучший композит?

11. Кандидат технических наук **Панко Л.Ф.**, доцент кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета, г. Минск:

- Правильнее использовать термин «борокислородный», не «борный» треугольник.
- Неясна связь между содержанием V_2O_5 и концентрацией групп VO_4 .
- Вывод 4 сформулирован слишком обобщенно.

12. Доктор химических наук **Добровольский Ю.А.**, руководитель группы специальных материалов Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка:

- Не упоминается о свойствах компонентов твердофазной электрохимической ячейки. Чем обусловлен их выбор? Какова проводимость электролита?

13. Доктор технических наук **Шардаков Н.Т.**, заведующий кафедрой “Технология стекла” Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

- Стекла нестехиометричны. Что понимается под их мольным объемом?

- Почему при добавке Li_2O больше 65 % уменьшаются и энергия активации, и проводимость стекла (рис.2)?

14-16. Доктор химических наук **Базанов М.И.**, заведующий кафедрой аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета; доктор физико-математических наук **Тимова С.Г.**, заведующий лабораторией статики и кинетики процессов Института металлургии РАН, доктор химических наук **Бушкова О.В.**, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов химических источников тока Института химии твердого тела РАН, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области исследования структурных и электрических свойств оксидных соединений (М. В. Патракеев); физико-химических свойств оксидных стекол и стеклообразующих расплавов (Н. Г. Тюрнина). Фундаментальные и прикладные исследования ведущей организации в области ионной проводимости твёрдых электролитов, включая композитные, высоко оценены мировым научным сообществом.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан оригинальный способ создания полностью твердофазных химических источников тока с использованием стеклообразных электродных материалов;

предложено объяснение наблюдаемого нелинейного хода концентрационных зависимостей транспортных свойств литиевых боросиликатных и борованадатных стёкол: замещение оксида бора типичным основным оксидом Li_2O приводит к существенной перестройке сетки стекла (борной аномалии); резкое увеличение электропроводности при добавлении кислотного оксида V_2O_5 связано с изменением степени окисления ванадия;

доказана на примере модельной твердофазной ячейки перспективность применения стеклообразных материалов в качестве электродов литий-ионных аккумуляторов, позволяющих организовать плотный контакт между ними и твёрдым электролитом.

Теоретическая значимость исследования:

доказано, что при увеличении концентрации оксида лития в литиевых боросиликатных стёклах происходит смена координационного числа бора с 3 на 4 и основными сеткообразующими единицами вместо бор-кислородных треугольников становятся тетраэдры;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных взаимодополняющих методов аттестации и исследования образцов – рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионный анализ, растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, импедансная спектроскопия;

изложены аргументы в пользу того, что основными структурными единицами борованадатных стёкол являются бор-кислородные тетраэдры, концентрация которых монотонно возрастает по мере увеличения содержания оксида ванадия, тогда как доля четырёхвалентного ванадия изменяется нелинейно, вызывая резкое увеличение электропроводности системы при содержании V_2O_5 более 45 мол. %.

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

разработаны составы стеклообразных электролитов и электродных материалов, электропроводность которых ($3,6 \cdot 10^{-6}$ и $7,6 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре соответственно) не уступает лучшим мировым аналогам;

создан макет полностью твердофазной электрохимической ячейки, позволяющей обратимо интеркалировать/деинтеркалировать литий из положительного электрода;

представлен способ увеличения до 1.5 раз плотности и на два порядка электропроводности керамических материалов введением в них в качестве спекающей добавки около 3% боросиликатного стекла, понижающего зернограничное сопротивление.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании: дифрактометре D-MAX-2200V, спектрометре Optima 4300 DV, калориметре DSK 204 F1 Phoenix, гелиевом пикнометре AccuPyc II 13408, Фурье ИК-спектрометре Tensor 27, микроскопе-спектрометре U 1000, спектрометре ЯМР широких линий DD2 NMR 400WB, спектрометре CMS 8400, сканирующем электронном микроскопе JSM-5900LV, модульной электрохимической станции AUTOLAB 320N, потенциостате-гальваностате-импедансометре Elins PX-5 с проведением необходимой калибровки измерительных приборов и использованием современных методик обработки информации;

показана воспроизводимость результатов измерений в многочисленных сериях однотипных экспериментов и непротиворечивость данных, полученных взаимодополняющими методами.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, синтезе образцов, проведении экспериментов, обработке полученных данных, их обобщении и обсуждении, подготовке публикаций и апробации результатов исследования.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.04 – «Физическая химия»** в работе изучено молекулярное строение стекол и композитов на основе литий-боратных стёкол и установлены взаимоотношения между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

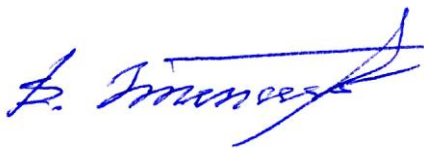
Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии оксидных стеклообразных материалов научная задача: установлены взаимосвязи между типом вводимого в состав боратного стекла оксида и изменением координационного числа бора, а также изменением физико-химических свойств стекол, перспективных для изготовления полностью твердотельных электрохимических ячеек.

На заседании **20 февраля 2019 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Саетовой Н. С.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **9** докторов наук по специальности защищаемой диссертации,

участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: 19 за, 0 против, недействительных бюллетеней 1.

Заместитель председателя
совета



Степанов Виктор Петрович

Ученый секретарь совета



Кулик Нина Павловна

22 февраля 2019 г.

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН к.х.н.



А.О. Кодинцева