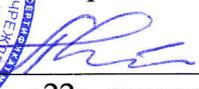


УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального

государственного бюджетного
учреждения науки Института химии
твёрдого тела и механохимии СО РАН
доктор химических наук



 Немудрый А.П.
«22» января 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Саетовой Наили Саетовны на тему: «Физико-химические свойства литий-боратных стекол и композитов на их основе», представленной на соискание степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы диссертации. Диссертационная работа Саетовой Н. С. посвящена изучению литий-боратных стеклообразных материалов, обладающих различными типами проводимости, а также композитов на их основе. Известно, что стёкла, обладающие униполярной и смешанной проводимостью, являются перспективными материалами для создания твердофазных источников тока, однако основное внимание уделяется исследованию фосфатных стёкол, в то время как имеющиеся в литературе сведения о боратных стёклах являются фрагментарными и недостаточными для полного понимания закономерностей изменения их свойств и возможностей их использования. Поэтому тема диссертационной работы Саетовой Н. С. является актуальной как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Саетовой Н. С. изложена на 125 страницах, включая 45 рисунков, 11 таблиц и 176 литературных источников. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и трёх глав, посвящённых изложению результатов и их обсуждению, заключения, выводов и списка литературы.

Во введении содержатся все необходимые положения об актуальности, новизне, теоретической и практической значимости работы, определены цели и задачи исследования. Перечислены методы исследования и основные положения, выносимые на защиту, приведена информация об апробации работы и продемонстрирован личный вклад диссертанта.

В первой главе представлен анализ литературных источников по рассматриваемой проблеме, из которого закономерно вытекают поставленные цели и задачи исследования. Следует отметить высокое качество литературного обзора, в котором содержатся ссылки на известные публикации и анализ имеющихся в литературе данных.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методик синтеза, аттестации и изучения физико-химических свойств и структуры материалов. В работе использован большой набор современных физико-химических, спектроскопических и электрохимических методов, что является её несомненным достоинством.

В третьей главе представлено исследование физико-химических свойств стёкол – твёрдых электролитов в системе $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$ с $x > 50$ мол. %. Обнаружена борная аномалия при концентрации оксида лития 62,5 мол. %,

проявляющаяся в виде скачков или изломов на зависимостях физико-химических свойств системы от концентрации оксида лития. Определены составы, обладающие максимальными значениями электропроводности.

В четвёртой показана возможность практического применения полученных стекол для создания композитных материалов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -стекло. Увеличение содержания стекла приводит к увеличению относительной плотности во всём исследованном диапазоне концентраций. При этом улучшается контакт между зёрнами керамики и увеличивается электропроводность композитных материалов.

В пятой главе излагаются результаты исследования стёкол $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{V}_2\text{O}_5-x\text{V}_2\text{O}_5$, являющихся перспективными электродными материалами. Установлена область стеклообразования, выявлено, что основными стеклообразующими единицами являются борные тетраэдры, концентрация которых возрастает по мере увеличения концентрации V_2O_5 . Показано, что стекла являются электронными проводниками, проводимость которых связана с наличием ионов V^{4+} и уменьшением расстояния между ионами $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ в структуре стекла. Полученные стекла были использованы для создания твердофазной ячейки $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{GaAg}$ и была впервые показана возможность их применения в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторов.

Научная новизна. В работе представлено исследование впервые полученных стеклообразных и композитных материалов, обладающих ионной и смешанной проводимостью, и установлены особенности изменения их свойств в зависимости от концентрации и природы вводимого оксида.

Практическая значимость результатов работы. В ходе выполнения работы диссертантом получены стеклообразные материалы, обладающие величинами электропроводности достаточными для использования их в электрохимических устройствах. На примере электрохимической ячейки $30,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 47,5\text{V}_2\text{O}_5|\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}|\text{GaAg}$ продемонстрирована принципиальная возможность использования литий-ванадий-боратного стекла в качестве катодного материала в твердофазных литий-ионных аккумуляторах.

Обоснованность и достоверность результатов научного исследования обеспечивается использованием современного сертифицированного оборудования, достоверных и аттестованных методик выполнения эксперимента, а также непротиворечивостью данных, полученных с помощью различных методов исследования.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Уравнение (1.1), где под знаком экспоненты находится число Авогадро, явно написано с ошибкой.
2. На рисунке рис. 3.2, где представлены кривые ДСК для стекол $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2)$, на кривых для составов в области $x \sim 60$ моль% Li_2O не видно теплового эффекта, связанного с переходом в стеклообразное состояние. В связи с этим, важно знать, с какой точностью было определено значение T_g для состава с $x = 62,5$ моль%, и воспроизводимы ли данные для этого состава? Создается впечатление, что только эта точка отклоняется от общего в целом закономерного плавного изменения термических свойств системы.
3. На ИК-спектрах, представленных на рис. 3.6., абсолютно не видны пики при 946 см^{-1} , соответствующие колебаниям единиц VO_4 -групп. Не очевидно наличие полос в области $1238-1222$ и пиков при 978 см^{-1} . На спектрах, указанных на рис. 5.4. все пики выражены очень слабо, что не позволяет сделать какие-то определенные выводы на основании этих данных.

4. На рис. 5.9. концентрации катионов V^{4+} для составов, содержащих $x = 30$ и 32% V_2O_5 , практически одинаковы, в то время как параметр R (среднее расстояние между ионами) непрерывно возрастает. Не ясно, чем вызвано очень резкое увеличение проводимости при $R < 4.2$?
5. Известно, что межзеренное сопротивление вносит существенный вклад в общую проводимость литиевых твердых электролитов со структурой граната. При этом метод импедансной спектроскопии позволяет разделить вклады объемной проводимости и межзеренного сопротивления. К сожалению, в работе не проанализированы годографы импеданса и не определены значения межзеренного сопротивления и объемной проводимости твердого электролита в исходной керамике и в композитах.
6. Из представленных в работе данных (см. два последних рисунка, обозначенных как рис. 5.16) не очевидно, что ячейка заряжается и разряжается, т.к. не приведен вид зарядных и разрядных кривых после отключения тока. Кроме того, возникает вопрос, насколько перспективными и конкурентоспособными по сравнению с имеющимися аналогами являются предложенные в диссертации твердотельные литиевые источники тока, обеспечивающие плотности тока 2.6 мА/см^2 ?
7. В тексте имеется ряд неудачных выражений («излом физико-химических свойств» (с.5), «присутствуют разрывы в отношении состав-свойство» (с.14), «трудно проводящих фаз» (с.41), «переменной дальностью» (с.33)), два рисунка имеют одинаковое обозначение, имеется ряд опечаток.

Указанные замечания не являются существенными и не снижают общего благоприятного впечатления, которое производит работа. Работа хорошо структурирована, отдельные главы работы логично связаны между собой, представленный экспериментальный материал проиллюстрирован в достаточной для его полного понимания степени. По объёму и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 11 тезисах докладов на российских и международных конференциях, а также представлены на 8 конференциях различного уровня.

Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования, а также методики проведения экспериментов соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – «Физическая химия». Согласно формуле специальности, в работе исследовано молекулярное строение стекол и композитов на основе литий-боратных стёкол и установлены взаимоотношения между химическим составом, структурой вещества и его свойствами. Область исследования соответствует пунктам 1, 5, 6 заявленной специальности.

Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате и научных публикациях.

В целом диссертация представляет собой законченное научное исследование, где определены основные закономерности изменения свойств щелочоборатных стёкол в зависимости от типа вводимого оксида. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты и выводы диссертационной работы могут быть использованы в деятельности научно-исследовательских и образовательных организаций, занимающихся проведением научных работ в области исследования материалов для электрохимических применений,

таких как Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург), Московский государственный университет и др.

Данные по величинам электропроводностей, температур стеклования и кристаллизации исследованных материалов могут быть использованы в качестве справочных материалов.

Заключение. Диссертационная работа Саевой Н. С. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача: установлена взаимосвязь между типом вводимого в состав боратного стекла оксида и изменением координационного числа бора, а также изменением физико-химических свойств стекла.

Диссертация соответствует пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления правительства РФ от 21.04.2016 №335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор – Саева Наиля Саевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на научном семинаре ИХТТМ СО РАН, протокол № 1-2-2019 от 22 января 2019 г.

Уваров Николай Фавстович
доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Лаборатория неравновесных твердофазных систем
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18
Тел. +7-383-2332410
e-mail: uvarov@solid.ncs.ru



Улихин Артем Сергеевич
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Лаборатория неравновесных твердофазных систем
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18
Тел. +7-383-2332410
e-mail: a.ulihin@gmail.com

