

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Саетовой Наири Саетовны «Физико-химические свойства литий-боратных стекол и композитов на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность тематики диссертационной работы.

Развитие современных технологий и устройств для преобразования химической энергии в электрическую, сопровождается расширением ассортимента используемых функциональных материалов и постоянным обновлением требований к ним. Наряду с кристаллическими материалами, большое внимание в последнее время привлекают стекла. Интерес к стеклам, в значительной мере, связан с их высокой технологичностью – простотой получения изделий сложной формы с высокой относительной плотностью, и возможностью в широких пределах изменять состав материала, оказывая, тем самым, влияние на его свойства. Исследования последних лет показали, что стеклообразные материалы могут обладать достаточно высокой ионной проводимостью по щелочным металлам, или смешанной ионно-электронной проводимостью. Это открывает перспективы использования стекол в качестве электролитов и электродных материалов, соответственно, и ставит новые материаловедческие задачи – создания стеклообразных материалов с заданными свойствами. Обеспечить создание стекол с необходимым набором транспортных, механических, термических, коррозионных и др. свойств можно лишь на основе глубокого понимания влияния, которое химический состав, и структура стекла оказывают на его функциональные характеристики. Следует отметить, что формализация взаимосвязей между составом структурой и свойствами для стекол является более сложной задачей, чем для кристаллических материалов. Диссертационная работа Н.С. Саетовой посвящена синтезу и исследованию литий-боратных стекол и композитов на их основе с ионной и смешанной, ионно-электронной проводимостью. В работе не только подробно изучены физико-химические свойства нескольких серий стеклообразных и стеклокристаллических материалов, но с использованием данных материалов изготовлена и протестирована электрохимическая ячейка, тем самым продемонстрирована возможность создания полностью твердотельных аккумуляторов. Поэтому можно заключить, что тематика диссертационной работы является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей. Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей.

Влияние состава стекол и стеклокерамик на их физико-химические свойства исследовалось в работе с использованием современных аналитических методик, реализованных ведущими мировыми производителями научного оборудования. Контроль химического состава осуществлялся посредством атомно-эмиссионной спектроскопии. Для всестороннего изучения структуры материалов использовались методы рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса, растровой электронной микроскопии. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии использован для анализа термических свойств материалов. Исследование транспортных свойств выполнялось с применением импульсного гальваностатического метода, импедансной спектроскопии и гальваностатической хронопотенциометрии. Все указанные методики соответствуют современному состоянию экспериментальных возможностей. Использование для получения экспериментальных данных, сертифицированного и поверенного оборудования, а для анализа данных – лицензионных программных продуктов обеспечивает достоверность полученных результатов. Дополнительной гарантией достоверности результатов является их подтверждение независимыми методами. Например, в стеклах состава $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ увеличение содержания бор-кислородных тетраэдров с ростом концентрации ванадия было зафиксировано на спектрах комбинационного рассеяния и подтверждено методом ЯМР. При необходимости измерения повторялись несколько раз для уменьшения погрешности. В частности, для повышения статистической значимости при определении плотности материалов на гелиевом пикнометре, измерения для каждого образца были повторены 10 раз. Все результаты измерений и расчетов приведены в диссертации с указанием адекватной погрешности. Перечисленные аргументы позволяют с доверием относиться к результатам, полученным в работе.

Научная новизна результатов.

В процессе выполнения исследования получены экспериментальные данные, касающиеся структуры, термических и транспортных свойств одной стеклокерамической и двух стеклообразных систем. При исследовании каждой системы получены новые научно значимые и практически важные

результаты. Так при изучении стеклообразной системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ с $x > 50$ (мол. %) обнаружен излом на зависимостях целого ряда физико-химических характеристик от концентрации лития, убедительно объясненный автором как результат появления в стекле новых структурных элементов. При концентрации оксида лития 65.0 мол. % была зарегистрирована максимальная ионная проводимость данной системы, составляющая $3.6 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре и соизмеримая с проводимостью лучших стеклообразных материалов.

При изучении стеклокерамик на основе $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 - \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ был обнаружен интересный результат, состоящий в том, что при содержании стекла в композите не более 3 масс. % оно после спекания остается аморфным, в то время как при более высоком его содержании – полностью кристаллизуется. Важным результатом этой части работы является подбор состава, относительная плотность которого выше в сравнении с исходной керамикой на 22 %, а электропроводность – на два порядка.

Изучение системы $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ выполнялось с целью создания новых стеклообразных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью. Было установлено, отличие доминирующих элементов структуры ванадийсодержащих стекол от борсиликатных. Обнаружены ионы V^{4+} , ответственные за электронный перенос в данной системе, установлена зависимость их концентрации от содержания оксида ванадия. Состав стекла с $x = 47.5$ мол. %, имеющий проводимость $7,6 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре, был предложен в качестве электродного материала.

Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей.

Обоснованность используемых в работе физических моделей подтверждается их верификацией результатами независимых измерений. В частности, отклонение от линейности зависимостей плотности и молярного объема системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ при концентрации лития выше 60 мол. % автор связал со структурными изменениями, происходящими при высоких концентрациях щелочного элемента. Данное предположение было подтверждено результатами инфракрасной спектроскопии, которые регистрировали в стекле при этих концентрациях лития наряду с боратными треугольниками $[\text{BO}_3]$ появление новых структурных групп: боркислородных тетраэдров $[\text{BO}_4]$, боркислородных колец $[\text{B}_3\text{O}_6]$ и диборатных групп $[\text{B}_4\text{O}_9]$. Указанные структурные изменения сопровождаются разрывом сетки стекла и образованием большего числа немостиковых атомов

кислорода. Поскольку миграция ионов лития осуществляется преимущественно между немостиковыми атомами кислорода, структурная перестройка сопровождается также значительным увеличением электропроводности, что было зафиксировано в результате соответствующих измерений. Таким образом, использование независимых методов исследования позволило создать взаимосогласованную картину, отражающую влияние концентрации лития на целый комплекс физико-химических свойств стекла. Это лишь один из примеров, иллюстрирующих исследовательский подход автора. Данный подход систематически используется в работе, поэтому вопрос об обоснованности используемых физических и экспериментальных моделей не встает.

Обоснованность применения математического аппарата и его эффективность. Связь основных выводов с этим аппаратом.

Представленная к защите работа имеет преимущественно экспериментальный характер. Автор использует математический аппарат, воплощенный в лицензионном программном обеспечении, прилагаемом к научному оборудованию, использованному в исследованиях. Автор исключительно по назначению использует указанный математический аппарат, что позволяет выполнить необходимый анализ результатов и сформулировать правильные выводы.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Все научные положения и выводы, сформулированные соискателем, основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием надежного оборудования, и результатах анализа этих данных, выполненного с применением известных законов. Комплексный характер исследований, выполненных с привлечением независимых методов, делает степень достоверности утверждений, сформулированных в диссертации, достаточно высокой.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Автор диссертации выполнил достаточно большую исследовательскую работу, в результате которой получены новые материалы, в том числе, с транспортными характеристиками, предполагающими возможность их прикладного использования. К важным практическим результатам следует отнести получение стеклообразных электролитов обладающих проводимостью на уровне лучших оксидных Li^+ проводящих стёкол (до $3.6 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре), что позволяет использовать их в

электрохимических устройствах. Другим важным результатом является предложенный способ увеличения электропроводности керамического электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, основанный на использовании спекающей добавки из стекла состава $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$, которая при введении в керамику в количестве 3 мас. % улучшает контакт между зёрнами оксида и увеличивает электропроводность материала на ~ 2 порядка величины. Этот пример дает важную практическую рекомендацию, состоящую в эффективности использования стеклообразных добавок для получения композитных материалов с низкой пористостью.

Наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленным цели и задачам, содержания автореферата – основным идеям и выводам диссертации, содержания диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации – заявленной научной специальности.

Диссертация Н.С. Саетовой основана на результатах исследований, которые опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, и тезисах докладов 11 всероссийских и международных конференций. Диссертация состоит из пяти глав, изложена хорошим языком, удачно структурирована, снабжена необходимым количеством иллюстраций. Полученные в работе результаты соответствуют поставленной цели и задачам. Все выводы и заключения, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата.

К оформлению диссертации и автореферата претензий нет, а при ознакомлении с содержанием работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. В литературном обзоре отмечается, что термообработка стекол может приводить к увеличению их электропроводности. В частности, указано, что в результате термической обработки стекла состава $40\text{P}_2\text{O}_5\cdot 40\text{V}_2\text{O}_5\cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается трехкратный рост проводимости при комнатной температуре (от $1.4\cdot 10^{-4}$ до $4.1\cdot 10^{-4}$ См/см). Отжиг стекла состава $90\text{V}_2\text{O}_5\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$ при 200–300 °С в течение 1 часа увеличивает проводимость при комнатной температуре в пятнадцать раз (с $6.3\cdot 10^{-5}$ до $1.0\cdot 10^{-3}$ См/см). В чем состоит механизм увеличения электропроводности стекол при термообработке?

2. В Главе 4 изучалось влияние стекла $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ на свойства композитных материалов на основе цирконата лантана-лития. Автор отмечает, что данный состав стекла был выбран на основании результатов

исследования системы $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{SiO}_2)$, как имеющий наиболее высокую электропроводность. Однако выбранный состав и указанная исследованная система имеют разное соотношение между содержанием оксидов бора и кремния. Как это может повлиять на величину электропроводности?

3. Анализ ДСК кривых в разделе 4.2 показывает, что композиты, содержащие 3 масс. % стекла и менее сохраняют после спекания при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ аморфную фазу в своем составе. Стекло же, содержащееся в композитах в больших количествах, полностью кристаллизуется при спекании. Чем можно объяснить полученный результат?

4. В разделе 5.4 при описании оптимальных условий нанесения стекла на подложку твердого электролита указано: «Таковыми условиями оказалась выдержка при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 с». Даже если нанесение стекла производилось при $750\text{ }^\circ\text{C}$, с какой скоростью нужно охлаждать подложку с нанесенным стеклом, чтобы с такой точностью указать время выдержки?

5. В разделе 5.3 при обсуждении причин увеличения электропроводности в системе $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ с ростом содержания оксида ванадия автор называет ионы V^{4+} и V^{5+} донорами и акцепторами электронов, соответственно. Данная терминология некорректна. Правильно говорить об электронах, локализованных на ионах ванадия (V^{4+}) и позициях, доступных для миграции электронов (V^{5+}).

Высказанные замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия и удовлетворяет требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.). Диссертация Н.С. Саевой является научно-квалификационной работой, в которой вскрыты закономерности изменения физико-химических свойств литий-боратных стёкол и композитов на их

основе, обладающих различными типами проводимости. Полученные результаты будут способствовать развитию соответствующей отрасли знаний, а их автор Саетова Наиля Саетовна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия.

Официальный оппонент

Патракеев Михаил Валентинович

доктор химических наук по специальности 02.00.21 («Химия твердого тела»)

ФГБУН Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

главный научный сотрудник

лаборатории оксидных систем

тел.: (343)3623164

e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

31 января 2019 года

Подлинность подписи М.В. Патракеева удостоверяю

Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,

доктор химических наук

Т.А. Денисова

