

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Саетовой Наири Саетовой

«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 избранной темы

Диссертационная работа Саетовой Н. С. посвящена исследованию закономерностей изменения физико-химических свойств литиевоборатных стекол в зависимости от типа вводимого оксида, а также изучению влияния стеклообразной добавки на свойства проводящей керамики состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Повышенное внимание к оксидным стёклам, обладающим как ионной, так и электронной проводимостью обусловлено, главным образом, потенциальной возможностью их применения в качестве функциональных материалов в химических источниках тока. Стеклообразные оксидные материалы интересны ещё и потому, что обладают рядом уникальных свойств таких как почти полное отсутствие пористости, высокая технологичность, более высокая по сравнению с сульфидными и галогенидными стеклами устойчивость в атмосфере воздуха, а также возможность варьировать их состав в широком диапазоне концентраций компонентов, что позволяет модифицировать свойства стекла, сохраняя при этом его остальные преимущества. Благодаря уникальным свойствам стеклообразных материалов, становится возможным преодоление ряда технологических трудностей при создании электрохимических устройств. Однако, несмотря на все перечисленные достоинства, применение оксидных стекол в электрохимических устройствах в настоящее время ограничено невысокими величинами их проводимости, поэтому получение стекол с высокой электропроводностью остается актуальной задачей, решение которой требует проведения ряда дополнительных исследований в данной области. Кроме того, поскольку боратные стекла обладают сложным строением, а их физико-химические свойства изменяются различным образом в зависимости от типа вводимого оксида, помимо прикладной направленности работа имеет актуальное научное значение, заключающееся в выявлении общих закономерностей изменения свойств оксидных стекол на основе оксида бора. Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования являются актуальными и имеют важное научное и практическое значение.

Обоснованность выбора методов исследования

В рамках работы применен широкий спектр современных экспериментальных методик. Для синтеза стеклообразных материалов используется традиционный метод закаливания расплава, однако температуры синтеза и скорости закалки подобраны с учётом состава стекол. Композитные материалы получены высокотемпературным спеканием, а керамический электролит – золь-гель методом.

В работе проведена всесторонняя аттестация образцов, включающая в себя такие методы, как атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия. Для исследования морфологии композитных образцов применена сканирующая электронная микроскопия, для определения плотности стеклообразных материалов – газовая пикнометрия.

Важным моментом является применение комплекса спектроскопических методов для определения структуры стеклообразных материалов: инфракрасная спектроскопия, спектроскопии комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса, что позволяет получить наиболее полную информацию об исследуемых объектах и повысить точность интерпретации полученных данных.

Электрические свойства материалов исследованы, главным образом, методом электрохимического импеданса, при необходимости привлечены дополнительные методики.

Таким образом, работа проведена на высоком экспериментальном уровне с использованием ряда современных физических и физико-химических методов, применение которых полностью обосновано.

Достоверность полученных данных

Достоверность полученных данных определяется значительным объемом проведенного эксперимента (проведение нескольких серий параллельных измерений), воспроизводимостью результатов, а также использованием дополняющих друг друга методов анализа. Экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, а при обработке результатов приняты во внимание величины погрешностей приборов и расчетов. При интерпретации результатов диссертант опирается на существующие в настоящее время теории.

Научная новизна диссертации

Научная новизна результатов работы не вызывает сомнений, поскольку все исследованные в работе объекты были получены и исследованы впервые. Среди наиболее интересных с научной точки зрения результатов работы можно выделить уточнение границ стеклообразования для разрезов $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2)$ с $x > 50$ (мол. %) и

$30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ с $x > 30$ (мол. %) и установление закономерностей изменения свойств стёкол в зависимости от типа вводимого оксида.

Выводы, заключения и научные положения, приведенные диссертантом в работе, являются обоснованными и достоверными, поскольку решение поставленных задач осуществлялось в рамках системного подхода, для получения экспериментальных данных был использован комплекс современных высокоточных физико-химических методов, а полученные данные интерпретированы грамотно, опираясь на общепринятые научные теории.

Значимость для науки и для практики выводов и рекомендаций диссертанта не вызывает сомнений и обусловлена следующими аспектами. В выводах работы отражены фундаментальные закономерности влияния типа вводимого в литиевооборотное стекло оксида на характер изменения свойств стеклообразных материалов и униполярной или смешанной проводимостью, что представляет научную ценность. Кроме того, автором в ходе не только получены материалы, величины электропроводности которых достаточны для использования их в электрохимических устройствах, но и предложен и апробирован метод организации плотного контакта между двумя твердыми фазами с использованием стеклообразного материала не только в качестве вспомогательного, но и в качестве функционального материала (катода) на примере модельной твердофазной ячейки, что отражает практическую значимость работы.

Наличие внутреннего единства в работе

Все главы диссертационной работы взаимосвязаны и логично построены в соответствии с поставленными автором задачами. Результаты исследования полностью соответствуют цели работы и сформулированы в виде обоснованных выводов.

Основное содержание и выводы диссертационной работы полностью отражены в автореферате.

Результаты диссертационной работы Саетовой Н. С. достаточно полно изложены в 15 публикациях автора, в том числе 4 статьях в журналах из перечня рекомендованных ВАК, а также представлены в виде научных докладов на конференциях и школах всероссийского и международного уровня.

По содержанию диссертационной работы могут быть сделаны следующие замечания:

Одной из задач диссертационной работы, является - Определение границы области стеклообразования в системах $x\text{Li}_2\text{O}-(100-x)(75\text{B}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2)$ и $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$, несмотря на это ни одна из фазовых диаграмм указанных систем не приведена, хотя система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ достаточно хорошо исследована. Не понятно, как область

стеклообразования, установленная диссертантом, согласуется с литературными данными. Для наглядности, стоило бы нанести ее на треугольник составов, исследуемых систем.

Не понятно, какие кристаллические фазы формируются в стекле состава $70\text{Li}_2\text{O}-22,5\text{B}_2\text{O}_3-7,5\text{SiO}_2$ мол.% (рис. 3.1) и $30\text{Li}_2\text{O}-20\text{B}_2\text{O}_3-50\text{V}_2\text{O}_5$ мол.% (рис.5.1).

Почему в таблице 3.1 и 5.1 приведен химический анализ только для 5, а не для 9 составов. Для корректности представленных результатов, было бы логично в диссертации указывать составы по АЭС, а не номинальные (это относится ко всем представленным графикам) поскольку это значительно затрудняет анализ приведенных в работе результатов.

Не совсем понятно, почему на рис. 3.4 приведены только три рентгенограммы на 60, 65 и 67,5 мол.%, было бы интересно посмотреть как фазовые изменения происходят в других составах стекол, или они были рентгеноаморфными? Так же возникает вопрос по расшифровке этих рентгенограмм, исходя из каких предположений было решено, что должны присутствовать именно такие кристаллические фазы (фазовая диаграмма или база данных)?

К Рис.3.5 тоже возникают вопросы по составу 62,5 мол.% (какой состав по АЭС), насколько корректны эти данные, не укладываются ли эти отклонения в погрешность измерений?

«В рассматриваемой системе интенсивность пика при 1385 см⁻¹ уменьшается при концентрации оксида лития равной 65 мол. %, в то время как интенсивность пиков при 1106 и 878 см⁻¹, соответствующих симметричным валентным колебаниям связи В–О в структурных группах [ВО₄], и пика при 946 см⁻¹, соответствующего колебаниям единиц [ВО₄], увеличивается». Насколько видно из представленного рисунка, при 65 мол. % пик на 1385 см⁻¹ является максимальным, а на 67,5 мол. % немного уменьшается, в то время как, пики на 1106 (а не 1006 как указано в автореферате), и 878 плавно увеличиваются начиная с 50 мол.%, пик на 946 особо не меняется, и скорее уменьшается чем увеличивается (на рис. 3 автореферата обозначен на 930).

Как устанавливалось влияние температуры обжига (рис. 4.1) и количество стекла (рис. 4.3) на размер зерен композита «керамика-стекло», рассчитывался ли по формуле Шеррера размер зерен по уширению пиков на рентгенограмме?

Какой размер зерна LLZ и стекла использовался для получения композитов (как он контролировался?), устанавливалась ли зависимость «размер зерна - плотность композита». На микрофотография (рис. 4.6) видно, что образец (в – 5 мас. % стекла) по сравнению с образцом (а – 1 мас. % стекла) имеет более крупный размер зерна, и является

более пористым, хотя из данных по плотности (табл. 4.1) этого не следует. Для какого состава снято распределение атомов Si в объеме композита (рис. 4.6 (д))?

Какие модели использовали для разложения ЯМР спектров (рис. 5.7 б)?

На Рисунке 5.9 представлена зависимость содержания V^{4+} от концентрации оксида ванадия, не совсем понятно в каких единицах приведено содержание V^{4+} .

Из диссертационной работы не понятно как были подобраны оптимальные условия нанесения стекла состава $30,0Li_2O \cdot 22,5B_2O_3 \cdot 47,5V_2O_5$ (LBV) на подложку твёрдого электролита, температура $750\text{ }^\circ\text{C}$ выдержка 30 с. Автор указывает ссылку на свою работу, которая приведена, как одна из основных публикации, относящихся к данной диссертационной работе, логичнее было привести более полные/развернутые результаты по данному исследованию, чтобы не отвлекать читателя на поиск данной публикации.

В тексте работы имеются опечатки.

Сделанные замечания в основном носят дискуссионный характер или относятся к несущественным погрешностям оформления, что не умаляет несомненных достоинств рецензируемой работы.

Таким образом, из рассмотрения диссертации следует, что Саева Н. С. успешно решила задачи исследования и получила ценные научные и практические результаты, которые исчерпывающе представлены в соответствующих разделах диссертации и сформулированы в ее заключительном разделе.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод, что диссертация Саевой Н. С. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной теоретической и практической задачи, имеющей существенное значение для физической химии: установлены закономерности изменения физико-химических свойств литиевообратных стёкол в зависимости от типа вводимого оксида, а также изменения свойств композитных материалов в зависимости от доли добавки стекла.

Цели и задачи, объекты исследования, методология экспериментов, обработка и трактовка результатов полностью соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия. Требования пунктов 10 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 в работе соблюдены. Основные научные результаты опубликованы с выполнением требований пункта 11 и 13 вышеупомянутого Положения.

Считаю, что диссертационная работа Саевой Наили Саатовны «Физико-химические свойства литий-боратных стекол и композитов на их основе» по актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к

кандидатским диссертациям в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а ее автор Саева Наиля Саевна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)


/И.Г. Тюрнина/
« 01 » февраля 2019 г.



Контактные данные

ФИО: Наталья Геральдовна Тюрнина

Почтовый адрес: 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

Телефон: +7(911)226-98-62

e-mail: turnina.ng@iscras.ru

Наименование организации (полное/сокращенное)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им.
И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)