

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 **29 июня 2016 г., № 9**
о присуждении **Першиной Светлане Викторовне**, гражданке РФ,
ученой степени кандидата **химических** наук.

Диссертация «Влияние гомогенного и гетерогенного допирования на физико-химические свойства стеклообразного LiPO_3 » по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» принята к защите **28 апреля 2016 г., протокол № 6** диссертационным советом Д 004.002.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Першина Светлана Викторовна, 1986 года рождения, в 2008 г. окончила факультет строительного материаловедения ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», в 2015 г. – очную аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН. **Работает младшим научным сотрудником** ИВТЭ УрО РАН. **Диссертация выполнена** в лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук Баталов Николай Николаевич, ведущий научный сотрудник лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. ***Титова Светлана Геннадьевна***, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, заведующий лабораторией статики и кинетики процессов,

2. ***Кочетова Надежда Александровна***, кандидат химических наук, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.

Ельцина», доцент кафедры неорганической химии Института естественных наук, *дали положительные отзывы на диссертацию.*

Ведущая организация - ФГБУН *Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*, г. Новосибирск - в своём положительном заключении, подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории неравновесных твердофазных систем Пономаревой Валентиной Георгиевной, указала, что в диссертации решена важная для физической химии оксидных проводников научная задача установления взаимосвязи состав–структура–свойства стеклообразных и стеклокерамических электролитов на основе метафосфата лития и выявления способов их оптимизации для использования в твердотельных литиевых источниках тока.

Соискатель имеет 14 научных публикаций, из них по теме диссертации – **11** работ общим объемом 1,75 печатных листов, в том числе **3 статьи** в журналах, рекомендованных ВАК.

Наиболее значимые научные работы:

1. Raskovalov A.A. The transport properties of the composition glassy LiPO_3 /crystalline SiO_2 system / A.A. Raskovalov, S.V. Pershina (Доля авторского права 50 %), O.G. Reznitskikh, T.A. Denisova, R.D. Nevmyvako // Ionics. – 2015. – V. 21. – P. 695-704.

2. Pershina S.V. (Доля авторского права 40 %) Extremal Li-ion conductivity behavior in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system / S.V. Pershina, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T.V. Yaroslavtseva, O.G. Reznitskikh, Ya.V. Baklanova, E.D. Pletneva // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – V. 430. – P. 64-72.

3. Першина С.В. (Доля авторского права 50 %) Обогащение фосфатного стекла по литию за счет кристаллизации ZrP_2O_7 из расплава $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ / С.В. Першина, А.А. Расковалов, Б.Д. Антонов, О.Г. Резницких, Т.В. Ярославцева // Расплавы. – 2015. – В. 6. – С. 77-85.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Кандидат химических наук **Леонидов И.А.**, ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург. Сделаны замечания:

- Энергия активации сильнее, чем длина перескока, влияет на проводимость.
- Не ясно как оценивалась термическая стабильность аморфных электролитов.

2. Доктор химических наук **Базанов М.И.**, заведующий кафедрой аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета:

- Графики в логарифмических координатах не должны иметь размерности.
- Нет сведений о погрешностях полученных экспериментальных данных.

3. Доктор химических наук **Исупов В.П.**, заведующий лабораторией интеркаляционных и механохимических реакций Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск. Без вопросов и замечаний.

4. Кандидат физико-математических наук **Бузлуков А.Л.**, старший научный сотрудник лаборатории кинетических явлений Института физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Как полученные результаты коррелируют с литературными данными?
- Как методом ЯМР показана связь проводимости со структурными изменениями?

5. Доктор технических наук **Бегунов А.И.**, профессор кафедры технологии продуктов питания и химии Иркутского национального исследовательского технического университета:

- Отсутствуют кинетические характеристики электродных процессов.

6. Кандидат химических наук **Калинина Л.А.**, профессор кафедры неорганической и физической химии Вятского государственного университета:

– Можно ли использовать в какой-то связи отрицательный композиционный эффект, наблюдаемый для композитов с MgO и ZrO_2 ?

- Как вычисляли проводимости объема и приповерхностного слоя композитов?

7. Доктор химических наук **Гаркушин И.К.**, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

- Не указаны погрешности определения плотности и электропроводности.

8. Кандидат химических наук **Власова С.Г.**, доцент кафедры технологии стекла Уральского федерального университета, г. Екатеринбург:

- Что понимается под «высокополимеризованным кремнием»?
- Как вводили ZrO_2 в стекло и насколько равномерным было его распределение? Полученный материал можно назвать «ситаллом»?

9. Доктор химических наук **Курбатов А.П.**, заведующий лабораторией “Технологии электрохимических производств” Казахского национального университета, г. Алматы:

- Почему нельзя исключить кристаллическую фазу – балласт, уменьшающий проводимость образцов, при приготовлении исходной смеси?

10. Доктор химических наук **Колосницын В.С.**, заведующий лабораторией электрохимии Уфимского института химии РАН. Без вопросов и замечаний.

11. Кандидат химических наук **Бурашникова М.М.**, доцент кафедры физической химии Саратовского государственного университета. Без вопросов и замечаний.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Официальные оппоненты, Титова С.Г. и Кочетова Н.А., являются высококвалифицированными специалистами в области создания новых перспективных оксидных материалов, изучения их физико-химических свойств и структурных особенностей. В ведущей организации - Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН – активно развивается направление по изучению механизмов ионного переноса в гетероструктурах с целью поиска новых твердых электролитов для химических источников тока, достижения в этой области высоко оценены мировым научным сообществом.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны способы увеличения проводимости стеклообразного метафосфата лития - в 11-16 раз гомогенным допированием оксидами кремния, циркония, алюминия, и в 3 раза при создании границ раздела фаз стекло LiPO_3 -изолятор SiO_2 ;

предложено объяснение наблюдаемого улучшения транспортных свойств литийфосфатного стекла ростом концентрации носителей заряда, который достигается уменьшением мольного объема в гомогенных электролитах, и перераспределением лития между фазами при образовании гетерогенных систем;

доказана на примере цирконата литий-лантана перспективность применения LiPO_3 в качестве стеклообразной связки, повышающей проводимость оксидных керамических материалов за счет уплотнения электролита и улучшения межзеренного контакта, а также для снижения сопротивления на границе твердый катод-твердый электролит.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что причиной немонотонного изменения плотности и электропроводности литийфосфатных стекол при введении в них оксидов циркония, кремния или алюминия является существенная перестройка их структуры, связанная с увеличением доли пирофосфатных единиц $P_2O_7^{2-}$;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных взаимодополняющих методов исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, лазерная гранулометрия, растровая электронная микроскопия, импедансная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света;

изложены доказательства того, что проводимость в композиционных электролитах с границами раздела стекло/стекло ($Li_2O-P_2O_5-SiO_2$) и стекло/кристалл ($Li_2O-P_2O_5-ZrO_2$) увеличивается за счет роста доли немостиковых атомов кислорода по мере увеличения содержания допанта;

раскрыта связь композиционного эффекта с природой наполнителя, заключающаяся в том, что проводимость композита растет с увеличением электроотрицательности элемента в добавляемом оксиде и уменьшением величины энтальпии его образования;

проведена модернизация методики моделирования спектров ЯМР, снятых на изотопе ^{27}Al , с применением модели Сцюзика, что позволило получить более точные данные по структурным группировкам в алюмофосфатных стеклах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики:

представлены методические рекомендации для улучшения транспортных свойств стеклообразных и композиционных электролитов при использовании их в литиевых источниках тока;

разработан для полностью твердотельного источника тока способ снижения межфазного сопротивления на границе твердый катод $LiCoO_2$ / твердый электролит $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ путем введения стеклообразного компонента $LiPO_3$.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании - дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, калориметре DSK NETZSCH 204 F1 Phoenix, лазерных

анализаторах размера частиц "ANALYSETTE 22" MicroTec plus и Malvern Mastersizer 2000, электронном микроскопе JEOL JSM-5900LV, оптическом микроскопе AMSCOPE B100B-MS-P, гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340, измерителе иммитанса E7-25, потенциостате-гальваностате AUTOLAB 320N, твердотельном ЯМР-спектрометре DD2 NMR 400WB, микроскопе-спектрометре комбинационного рассеяния Renishaw U 1000, Фурье ИК-спектрометре Tensor Bruker 27 - с использованием современных методик обработки информации;

показана воспроизводимость результатов измерений в многочисленных сериях однотипных экспериментов и корреляция между результатами, полученными разными методами;

установлено соответствие полученных экспериментальных данных по электропроводности стеклообразного LiPO_3 , а также стекол системы $50\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0 - 5$ мол. %) с данными, представленными в мировой научной литературе.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, проведении синтеза исследуемых составов, непосредственном участии в проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке публикаций и апробации результатов исследования.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.04 – «Физическая химия»** в работе изучены количественные взаимосвязи между химическим составом, структурой и свойствами литийпроводящих стекол.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для физической химии оксидных проводников научная задача установления влияния различных способов допирования на физико-химические свойства стеклообразного метафосфата лития и повышения его электропроводности для использования в химических источниках тока.

На заседании **29 июня 2016 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Першиной С.В.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **19** человек, из них **7** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **24** человек, входящих в состав совета,

проголосовали: за присуждение ученой степени 19, против присуждения ученой степени 0, недействительных 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

01.07.2016