

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

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 7 октября 2015 г., № 17
о присуждении **Шехтману Георгию Шаевичу**, гражданину РФ, ученой
степени доктора химических наук.

Диссертация «Катионная проводимость твёрдых электролитов с каркасными структурами» по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите 17 июня 2015г., протокол № 14, 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 Шехтман Георгий Шаевич 1951 года рождения,
диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Исследование физико-химических свойств твёрдых катионопроводящих электролитов на основе соединений $MeAO_2$ ($Me = Na, K; A = Al, Fe, Ga$)» защитил в 1981 году в диссертационном совете Д 002.04.01 при Институте химии УНЦ АН СССР, работает старшим научным сотрудником ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Научный консультант – доктор химических наук Бурмакин Евгений Ираклиевич, главный научный сотрудник лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Патракеев Михаил Валентинович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, лаборатория оксидных систем, главный научный сотрудник,

2. Пономарёва Валентина Георгиевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, лаборатория неравновесных твердофазных систем, ведущий научный сотрудник,

3. Титов Александр Натанович, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН, лаборатория нанокompозитных мультиферроиков, ведущий научный сотрудник,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, в своём положительном заключении, подписанном докторами химических наук Черепановым Владимиром Александровичем, профессором, заведующим кафедрой физической химии, и Зуевым Андреем Юрьевичем, доцентом, профессором кафедры физической химии Института естественных наук, указала, что в диссертации разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области получения и использования большого класса твердых электролитов с каркасными структурами, имеющих высокую проводимость по катионам щелочных металлов.

Соискатель имеет 303 опубликованные научные работы, из них 178 по теме диссертации общим объёмом 47 печатных листов, в том числе **74 статьи** в рецензируемых журналах **из Перечня ВАК**, 5 статей в сборниках, 99 тезисов докладов на российских и международных конференциях, по полученным результатам имеется 6 авторских свидетельств и патентов. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Шехтман Г.Ш. Электропроводность твёрдых растворов в системах $Cs_{2-2x}Fe_{2-x}A_xO_4$ ($A = P, V$) / Г.Ш.Шехтман, Е.И.Бурмакин, Б.Д.Антонов // Электрохимия. – 2012. – Т.48. – С.1110-1115.

2. Burmakin E.I. On ion transport mechanism in K^+ -conducting solid electrolytes based on K_3PO_4 / E.I. Burmakin, G.Sh. Shekhtman // Solid State Ionics. – 2014. – V.265. – P.46-48.

3.Шехтман Г.Ш. Твёрдые электролиты на основе моноалюмината рубидия, модифицированного четырёхзарядными катионами / Г.Ш. Шехтман, Е.И.Бурмакин // Электрохимия. – 2015. – Т.51. – С. 462-466.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор физико-математических наук **Бурмистров В.А.**, декан химического факультета Челябинского государственного университета. Сделано замечание:

- Не указаны методы, применявшиеся при ЯМР исследованиях и измерении проводимости на переменном токе.

2. Доктор химических наук **Попова С.С.**, профессор кафедры «Химические технологии» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского ГТУ:

- Не приведены сведения об использованных приборах.

- Нет уравнений для расчёта характеристик синтезированных электролитов (табл. 1-6), не указана их достоверность.

3. Доктор химических наук **Захарова Г.С.**, главный научный сотрудник Института химии твёрдого тела УрО РАН, г.Екатеринбург:

- Не приведены данные ДСК и КР-спектроскопии.

4. Кандидат химических наук **Налбандян В.Б.**, доцент химического факультета Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону:

- Применительно к ортофосфатам, ортосиликатам, орто- и дигерманатам неуместно слово «каркасные».

- В табл.1 приведены результаты анализа без указания погрешности. Вызывает сомнения точность атомно-эмиссионного анализа и утверждение о незначительной потере щелочных компонентов при спекании.

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

- Как устанавливали тип проводимости по катиону щелочного металла?

6. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук **Балакирев В.Ф.**, советник РАН, Институт металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург:

- Почему из рассмотрения выпали натрий-проводящие электролиты?

- В чем отличие двух авторских свидетельств от двух патентов на изобретение с теми же названиями?

7. Доктор химических наук *Букин Н.Г.*, главный научный сотрудник лаборатории ионики твёрдого тела Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка. Без вопросов и замечаний.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации. Официальные оппоненты Патракеев М.В., Пономарёва В.Г., Титов А.Н. являются признанными специалистами в области исследования транспортных свойств и структуры твёрдых ионных и смешанных проводников. В Институте естественных наук Уральского федерального университета в течение нескольких десятилетий ведутся работы по систематическому изучению фундаментальных проблем химии и электрохимии твёрдого тела. В области исследования явлений переноса приоритет ИЕН УрФУ признан мировым научным сообществом.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан алгоритм целенаправленного поиска твёрдых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов, включающий анализ баз данных о кристаллических структурах и отбор на его основе неорганических соединений с предпочтительно ковалентным каркасом, которые используются затем в качестве базисных для кристаллохимических замещений, позволяющих стабилизировать высокопроводящие фазы при низких температурах, оптимизировать соотношение между количеством носителей тока и числом доступных для них позиций в кристаллической решётке, добиться оптимальных размеров каналов миграции щелочных катионов;

предложена гипотеза, объясняющая характер зависимости транспортных свойств твёрдых растворов на основе ортофосфатов калия, рубидия и цезия от природы допанта вкладом в суммарный ионный транспорт переноса по механизму «зубчатого колеса», связанного с реориентацией тетраэдров $[PO_4]$, частота которой зависит от массы подвижных катионов;

доказана возможность синтеза на основе соединений, имеющих кристаллические структуры, производные от дигерманата лития, антифлюорита и β -кристобалита, твёрдых электролитов, обладающих проводимостью по катионам лития, калия, рубидия и цезия на уровне лучших мировых аналогов.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что

доказано существенное влияние геометрических соотношений в элементарной ячейке на подвижность щелочных катионов в твёрдых электролитах со структурой γ - Li_3PO_4 , антифлюорита и β -кристобалита, размер каналов миграции в которых зависит от размеров каркасообразующих и модифицирующих ионов;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс взаимодополняющих методов исследования - измерение электропроводности на переменном токе в широком интервале температур, рентгенофазовый анализ, нейтронография порошков при комнатной и повышенных температурах, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния;

изучены особенности фазовых переходов, имеющих место при изменении температуры и состава твердых электролитов всех типов рассмотренных структур и их влияние на щелочно-катионную проводимость;

раскрыта необходимость учёта поляризуемости катионов каркаса для адекватного описания зависимости транспортных свойств твёрдых электролитов от природы каркасообразующих и модифицирующих катионов.

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

синтезирован широкий круг новых твердых электролитов на основе соединений $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$, A_3PO_4 и AMO_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) с высокой проводимостью по катионам лития, калия, рубидия и цезия (до 0,05 См/см при 300°C и 0,3 См/см при 700°C), среди которых могут быть выбраны материалы для использования в электрохимических устройствах (химических источниках тока, сенсорах, электролизёрах, ионных двигателях и др.), наиболее подходящие для работы в конкретных условиях эксплуатации;

представлены данные по фазовым соотношениям в исследованных квазибинарных системах, кристаллическим структурам γ -модификаций ортофосфатов калия, рубидия и цезия, а также низкотемпературной формы алюмината рубидия, элек-

тропроводности в зависимости от температуры и состава твёрдого электролита, которые могут использоваться в качестве справочных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200, мультidetекторный нейтронный дифрактометр Д7а, термоанализатор STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH, мост переменного тока Р 5083, спектрометр Optima 4300DV фирмы Perkin Elmer, импульсный когерентный спектрометр SPX-4-100 фирмы “Bruker”), показана их воспроизводимость в многочисленных сериях экспериментов и корреляция результатов, полученных разными методами;

идея исследования базируется на модельных представлениях об ионном транспорте в каркасных структурах;

использовано сравнение авторских данных и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике;

установлено качественное совпадение авторских результатов с имеющимися в мировой научной литературе данными об общих закономерностях поведения транспортных свойств соединений с каркасными структурами;

использованы современные методики обработки исходной информации (анализ годографов импеданса в комплексной плоскости, метод полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы “Fullprof”).

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в получении исходных данных и научных экспериментах, личном участии в апробации результатов исследований, разработке экспериментальных установок, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – «Электрохимия»** в работе всесторонне изучены транспортные свойства твердых электролитов.

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы **можно квалифицировать как крупное научное достижение в области электрохимии твердых электролитов**, заключающееся в установлении закономерностей изменения проводимости при изо- и гетеровалентном допировании сложных оксидов каркасной структуры, на основа-

нии которых разработан и успешно реализован научный подход к целенаправленному синтезу катионпроводящих электролитов для высокоэффективных электрохимических устройств.

На заседании 7 октября 2015 г. диссертационный совет принял решение присудить Шехтману Г.Ш. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 5 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 19, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь диссертационного совета



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

08.10.2015