

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Першиной Светланы Викторовны «Влияние гомогенного и гетерогенного допирования на физико-химические свойства стеклообразного LiPO_3 », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа С.В. Першиной посвящена исследованию фазового состава, структуры и ряда свойств (плотности и электропроводности) стеклообразного LiPO_3 при допирования оксидами кремния, циркония и алюминия. Исследованные аморфные и композитные ионные проводники перспективны для использования в качестве сепараторов в химических источниках тока. В литературе описано повышение ионной проводимости в результате композиционного эффекта, широко известен стеклообразный электролит состава $\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,9}\text{N}_{0,17}$, обладающий удельной проводимостью $3,2 \times 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре. Поэтому цель работы – установление влияния гомогенного и гетерогенного допирования на физико-химические свойства стеклообразных электролитов на основе LiPO_3 для выбора наиболее эффективных способов оптимизации их транспортных свойств – отвечает требованию актуальности. Поставленная задача поиска количественных взаимодействий между химическим составом, структурой вещества и его свойствами является важной проблемой физической химии.

Основные вопросы, рассмотренные в диссертации С. В. Першиной, следующие: изучение фазового состава, микроструктуры, кристаллической структуры, плотности и электропроводности стеклообразных фаз и композитов систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{RO}_2$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Zr}$), установление зависимости свойств и структуры получаемых гомогенных фаз и композитов от способа введения оксида (гетерогенного или гомогенного), выбор наиболее эффективных способов оптимизации ионной проводимости изучаемых стеклообразных электролитов.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность темы работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, перечислены методы и аппаратура для исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных о структуре и свойствах стеклообразных ионных проводников, приведены известные модели проводимости стекол. Описаны известные пути повышения ионной проводимости: композиционный эффект, смешанный стеклообразующий эффект при использовании различных стеклообразующих фаз, формирование стеклокерамики. На основе этого формулируется выбор изучаемых систем: $50 \text{ Li}_2\text{O} \times (50-x) \text{ P}_2\text{O}_5 \times x \text{ RO}_2$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Zr}$), цель диссертационной работы и более частные задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены методы синтеза образцов и физико-химические

методы их анализа. Образцы, в основном, получены методом закаливания расплава между стальными пластинами или отливкой в подогретую графитовую форму, при необходимости образцы распиливали с помощью алмазного режущего круга. Стеклокерамические образцы получали выливанием расплава и горячим прессованием. Описан способ получения компонентов и сборка электрохимической ячейки $\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2 | (\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + \text{стекло LiPO}_3) | \text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$. Полученные образцы исследовались различными методами. Фазовый состав определен с помощью рентгенографии, микроструктура изучена с использованием оптической и растровой электронной микроскопии, выполнен седиментационный анализ размера частиц, измерена пикнометрическая плотность, в том числе с помощью гелиевого пикнометра. Температуры стеклования и кристаллизации определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Методы ЯМР на ядрах ^6Li , ^7Li и ^{27}Al , комбинационное рассеяние света и ИК-спектроскопию использовали для анализа кристаллической (молекулярной) структуры стекол. Электрические свойства измеряли методом электрохимического импеданса, сопротивление электрохимической ячейки измеряли двухэлектродным способом методом прерывания тока с помощью потенциостата-гальваностата. Используемые методы соответствуют поставленным целям и отвечают современному состоянию экспериментальных возможностей. Подбор используемых методов позволяет автору получить совершенно достоверные результаты.

В третьей главе представлены результаты исследования микроструктуры и физико-механических свойств электролитов состава $50 \text{Li}_2\text{O} \times (50-x) \text{P}_2\text{O}_5 \times x \text{Al}_2\text{O}_3$, при $0 < x < 10$ моль.%. Добавка оксида алюминия до 7.5 моль.% снижает термическую стабильность стекла, т.е. делает стекло более склонным к кристаллизации. Аморфные образцы удалось получить при использовании подогретой графитовой формы. При увеличении доли Al_2O_3 до 6.25 моль.% плотность стекла и электропроводность монотонно растут, энергия активации уменьшается; при большем количестве оксида алюминия плотность и электропроводность снижается, энергия активации остается постоянной (рис. 3.11, 3.15, 3.16). Автор, на основе данных ИК-, КР- и ЯМР спектроскопии, объясняет эти результаты изменением структуры стекла: при концентрации Al_2O_3 менее 6.25 моль.% ионы Al^{3+} находятся преимущественно в 6-ти координированном окружении, при $x > 6.25$ – в 4-х координированном. Увеличение доли Al_2O_3 приводит к уменьшению длины метафосфатных цепочек из-за обрыва мостиковых атомов кислорода. Ионы алюминия, даже при малой добавке Al_2O_3 , частично встраиваются в фосфатные цепочки с образованием AlO_4 -групп. Состав с максимальной плотностью при $x=6.25$ моль.% демонстрирует максимум электропроводности вплоть до 5×10^{-8} См/см при 25°C , что в 16 раз превосходит проводимость исходного стекла LiPO_3 . Автор заключает, что увеличение проводимости при добавке оксида алюминия обусловлено уменьшением расстояния ионного переноса при стягивании фосфатных цепочек ионами алюминия, однако изменение координационного окружения при слишком большом количестве оксида алюминия снова уменьшает проводимость.

В четвертой главе изучено влияние допирования LiPO_3 оксидами кремния и

циркония. В первом случае автор обнаруживает сосуществование двух аморфных фаз при содержании SiO_2 , большем чем 5 моль.%, а во втором – кристаллической и аморфной. Действительно, поскольку SiO_2 является стеклообразующим материалом, то можно ожидать формирование второй аморфной фазы. Данные ДСК подтверждают наличие двух различных температур стеклования и кристаллизации. Аналогично системе с добавкой Al_2O_3 , добавка SiO_2 приводит к одновременному росту плотности и проводимости вплоть до $x=5$ моль.%, энергия активации проводимости при этом уменьшается. Анализ данных ИК-спектроскопии показывает, что с ростом содержания SiO_2 происходит уменьшение длины метафосфатных цепочек (стр. 74) и рост разветвленных силикатных группировок, увеличивающих связность материала (стр. 77). Автор объясняет увеличение электропроводности процессами, происходящими во время фазового разделения на фосфатную и силикатную компоненты, вследствие чего обеспечивается повышенная концентрация лития в фосфатных фрагментах (с. 79-80).

Продолжая эту же логику, перспективной возможностью повысить локальное содержание лития может являться частичный вывод стеклообразователя в кристаллическую фазу. Поскольку энтальпия образования ZrP_2O_7 очень низка (-2645,25 кДж/Моль), то автором использован оксид циркония в качестве добавки в исходный LiPO_3 . Полученные образцы представляли собой стеклокерамику, то есть смесь аморфной фазы и ZrP_2O_7 . Поскольку стеклофаза легко растворяется в слегка подкисленных водных растворах, использованный метод получения может быть рекомендован для синтеза ZrP_2O_7 , обладающего низким коэффициентом теплового расширения и люминофорными свойствами. Электропроводность стеклокерамики с добавкой оксида ZrO_2 демонстрирует максимум при $x=6$ моль.%, однако положение минимума энергии активации проводимости отмечается при меньшей концентрации $x=4$ моль.% (рис. 4.16).

Заключая главу, автор утверждает, что причиной увеличения проводимости в двухфазных системах является перераспределение носителей заряда (ионов лития) между фазами.

Пятая глава посвящена гетерогенному допированию LiPO_3 , при котором образуются композиты, состоящие из стекла LiPO_3 и кристаллической фазы SiO_2 , ZrO_2 или $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ). Последняя интересна тем, что характеризуется высокой электропроводностью, но при этом сложна для получения в качестве индивидуальной фазы. Значительные усилия автор направил на оптимизацию способа получения композитов, в том числе подбор фракционного состава допанта. Концентрационная зависимость электропроводности композитов $\text{LiPO}_3/\text{SiO}_2$ демонстрирует слабый максимум вблизи 5 об.% SiO_2 . Используя уравнение, связывающее проводимость с такими параметрами как проводимость и толщина межфазного слоя, размер частиц, пористость, проведена обработка экспериментальных данных при различном содержании объемной доли кристаллического SiO_2 . При этом получено, что проводимость межфазного слоя растет с температурой, хотя данные ЯМР говорят об обратном (стр. 102). Композиты $\text{LiPO}_3/\text{ZrO}_2$ демонстрируют снижение электропроводности и рост энергии активации при

увеличении объемной доли ZrO_2 . Отсюда сделан вывод, что знак композиционного эффекта зависит от природы введенного наполнителя. Особенно интересными выглядят результаты для композитов LLZ/LiPO₃, содержание объемной доли LiPO₃ варьировалось от $0 < x < 7$ масс.%. Концентрационные зависимости проводимости стеклокерамики демонстрируют максимум вблизи $x=5$ масс.%, энергия активации достигает при этом минимума.

В целом, диссертантом проведена большая и практически важная работа по изучению структуры и физико-химических свойств стеклообразных материалов систем систем $Li_2O - P_2O_5 - RO_2$ ($R = Si, Al, Zr$), исследовано влияние фазового состава и структуры на ионную проводимость.

При этом получен ряд новых результатов. Особо следует отметить два результата:

1) показано, что для улучшения электропроводности стеклообразных систем рекомендуется проводить их гомогенное допирование, приводящее к увеличению плотности, либо выводить стеклообразователь в виде кристаллической фазы, увеличивая концентрацию подвижных ионов в стекле;

2) Впервые получены композитные электролиты на основе керамики $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) тетрагональной модификации с добавкой стекла LiPO₃, обладающие лучшими характеристиками (увеличена прочность, уменьшена пористость, увеличена электропроводность) по сравнению с индивидуальной фазой LLZ.

Диссертационная работа С.В. Першиной является законченным исследованием. Результаты диссертации соответствуют поставленным задачам. Работа обладает внутренним единством и непротиворечивостью, все выводы формулируются на основе результатов комплекса взаимодополняющих исследований. Грамотное использование надежных и эффективных методик обуславливает достоверность сведений, полученных из экспериментальных данных. Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Научная значимость работы определяется комплексным исследованием физико-химических свойств стеклообразных фаз и композитов в системах $Li_2O - P_2O_5 - RO_2$ ($R = Si, Al, Zr$), ряд фаз и композитов получены и исследованы впервые.

Практическая ценность работы состоит в том, что автором предложен способ увеличения электропроводности стеклообразных электролитов, а также в разработке нового композита LLZ/LiPO₃, обладающего лучшими, по сравнению с исходными фазами, свойствами.

К работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Рост электропроводности стекол системы $LiPO_3 - SiO_2$ связывается с фазовым разделением (стр. 79). Однако состав с $x=5$ – это край двухфазной области со стороны малых x , то есть объяснение роста электропроводности стекол в однофазном состоянии,

начиная с $x=0$, не связано с фазовым разделением.

2. Исследуя системы $\text{LiPO}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{LiPO}_3 - \text{ZrO}_2$, в которых формируются двухфазные образцы, автор утверждает, что причиной увеличения проводимости в них является перераспределение носителей заряда (ионов лития) между фазами. Однако, как отмечено в 1-м замечании, в однофазной области системы $\text{LiPO}_3 - \text{SiO}_2$ должен реализовываться другой механизм. Схожесть концентрационных зависимостей проводимости и энергии активации для систем с кремнием и цирконием (близкие значения концентраций 6.25 и 5 моль.%, которым отвечает максимум проводимости и одновременно минимум энергии активации, величина максимума проводимости 11 и 12 раз относительно LiPO_3), позволяет полагать, что этот другой механизм является общим для обеих рассмотренных систем. Кроме того, простое увеличение концентрации носителей заряда не приведет к наблюдаемому изменению энергии активации проводимости в этих системах.

3. Судя по Рис. 5.3, средний размер частиц в мелкодисперсной фракции SiO_2 составляет 200 нм, а не 150 нм, как указано в тексте.

4. При обработке экспериментальных данных о проводимости для композитов LiPO_3 (стекло)/ SiO_2 (крист.) автор использует довольно сложные уравнения (5.1) – (5.4), включающие 4 параметра, три из них соответствуют описанию морфологии индивидуальных фаз и межфазного слоя и один отвечает за проводимость межфазного слоя. Этот подход позволяет автору описать 7 экспериментальных точек, лежащих на кривую с двумя экстремумами, что выглядит весьма сомнительно. Данные ДСК для двухфазных образцов (Рис. 5.2б) не обнаруживают заметного перераспределения долей фаз (величин экзоэффектов при соответствующих температурах кристаллизации) и, следовательно, изменения морфологии системы. Более того, автор утверждает, что, согласно расчетам, проводимость межфазного слоя растет с температурой, однако данные ЯМР говорят об обратном (стр. 102).

Указанные замечания не снижают научного уровня рассматриваемой диссертации и не затрагивают основных выводов. Выводы и положения, выносимые на защиту, достаточно обоснованы и достоверны. Результаты работы являются новыми и важными, в том числе для практического применения. Они могут быть использованы для разработки новых стеклообразных фаз и композитов с высокой ионной проводимостью, прочностью и низкой пористостью.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с действующим ГОСТом. Автор указывает результаты, полученные другими исследователями и соавторами, делает соответствующие ссылки. Работа характеризуется внутренним единством, что заключается в соответствии полученных результатов поставленным целям. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание, содержание диссертации отвечает

содержанию и качеству опубликованных работ, тема диссертации отвечает заявленной научной специальности.

Результаты диссертации С.В. Першиной обсуждались на конференциях и школах и известны широкому кругу специалистов как у нас в стране, так и за рубежом. Основные результаты достаточно подробно изложены в 3 статьях, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и зарубежные системы цитирования.

Тема диссертации соответствует формуле специальности 02.00.04 – физическая химия п. 1: «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта данной специальности.

Представленная к защите диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи повышения ионной проводимости в стеклообразных фазах на основе LiPO_3 , имеющей важное значение для развития материаловедения и энергетики.

Диссертационная работа С.В. Першиной удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлениями Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. и № 335 от 21 апреля 2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Першина Светлана Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией статической и кинетики процессов ИМЕТ УрО РАН

Титова Светлана Геннадьевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
тел. (343) 232-90-75
E-mail: sgitova@mail.ru
13 июня 2016 г.

Подпись С.Г. Титовой удостоверяю:
ученый секретарь ИМЕТ УРО РАН, к.х.н.
13 июня 2016 г.



В.И. Пономарев