

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Искаковой Анастасии Алексеевны «Транспортные свойства ориентационно-разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Создание твердотельных электрохимических устройств требует разработки твердых электролитов с высокими значениями ионной проводимости в широком интервале температур. Потребность в таких материалах стимулирует поиск новых и усовершенствование известных ионных проводников. В этой связи значительный интерес представляют соединения на основе ориентационно-разупорядоченных фаз нитрата рубидия, в которых обнаружена достаточно высокая проводимость по ионам Rb^+ при температурах 25–270 °С. Несмотря на имеющиеся работы в этом направлении многие вопросы, связанные с формированием рубидиевых проводников и установлением механизмов ионного переноса, остаются не решенными.

Поэтому тема диссертационной работы Искаковой А.А. является, безусловно, **актуальной**, как в силу практической значимости, так и с фундаментальной точки зрения, поскольку развитие представлений о механизмах переноса заряда в системах с ориентационным разупорядочением – это одна из важнейших задач химии твёрдого тела. Соискателем впервые предложен и описан механизм движения ионов Rb^+ , которые мигрируют как за счёт образования катионных вакансий, так и благодаря ориентационной подвижности анионов NO_3 .

Научная новизна. В диссертации впервые убедительно доказано, что ионная проводимость нитрата рубидия осуществляется за счёт дефектов Шоттки, для которых рассчитаны значения энергии образования в различных структурных модификациях RbNO_3 . Полученные в работе закономерности изменения транспортных характеристик доказывают, что во всех фазах носителями тока являются катионы рубидия. Обнаружено, что значение энергии образования дефектов Шоттки и характерные времена реориентации нитрат-анионов в фазе RbNO_3 –III существенно ниже, чем в фазах RbNO_3 –IV и RbNO_3 –II, что приводит к более высокой ионной проводимости в RbNO_3 –III. Показано, что в системе $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{RbNO}_2$ образуется несколько твёрдых растворов с различной структурой, при этом введение нитрит-ионов оказывает сильное влияние на температуру фазовых переходов и транспортные параметры. Впервые установлена растворимость нитратов стронция и бария в фазе RbNO_3 –II. Линейный рост проводимости в этой фазе с увеличением концентрации ионов ЩЗМ подтверждает вакансионный механизм переноса катионов рубидия.

Практическая значимость работы Исаковой А.А. обусловлена тем, что в ней впервые получены твердые электролиты на основе $\text{RbNO}_3\text{--III}$ при введении нитрита RbNO_2 с высокой проводимостью при комнатной температуре. Впервые показано, что введение малых добавок нитратов бария и стронция увеличивает почти на 3 порядка ионную проводимость в высокотемпературной фазе $\text{RbNO}_3\text{--II}$. Также полученные новые материалы с приемлемой для практического применения ионной проводимостью по катионам рубидия были использованы для изготовления суперконденсаторов.

Диссертационная работа Исаковой А.А., выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, по содержанию и структуре полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата химических наук. Она изложена на 116 страницах, включая 36 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 161 наименования. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованной литературы.

Во введении Исакова А.А. аргументированно формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, чётко определяя цель исследования и задачи, необходимые для её достижения.

В первой главе представлен обзор литературных данных. Рассмотрены дефекты кристаллической структуры ионных проводников, закономерности изменения строения и физико-химических свойств в ряду нитратов щелочных металлов, в том числе твёрдые электролиты с проводимостью по катионам рубидия. Приведено описание особенностей структуры и транспортных свойств нитрата рубидия. Рассмотрены возможные способы модификации транспортных свойств.

Во второй главе описаны способы синтеза соединений, изготовления твердотельного суперконденсатора и методы их исследования, включая импедансную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, дилатометрические исследования, метод компьютерного моделирования.

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических свойств нитрата рубидия, в том числе электротранспортные и структурные свойства. Показано, что при фазовом переходе $\text{RbNO}_3\text{--IV} \rightarrow \text{RbNO}_3\text{--III}$ происходит наибольшее разупорядочение структуры нитрата рубидия. Установлено, что проводимость нитрата рубидия осуществляется за счёт катионов рубидия, мигрирующих по катионным вакансиям. Показано, что значение ионной проводимости нитрата рубидия хорошо коррелирует с ориентационной подвижностью анионов.

Четвертая глава посвящена исследованию свойств систем $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{RbNO}_2$ при $0 \leq x \leq 1$, в которой рассмотрены вопросы влияния содержания компонентов на проводимость и структурные свойства. Показано, что в этой системе образуется несколько твёрдых растворов с различной структурой. Установлено, что высокопроводящая фаза RbNO_3 -III стабилизируется в области более низких температур. Рост проводимости в фазе III при введении нитрит-ионов объясняется уменьшением энергии активации и скорости переориентации анионов. Полученные данные указывают на кооперативный механизм катионного переноса, включающий реориентацию нитрат ионов.

В пятой главе приведены результаты исследования физико-химических свойств систем $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{M}(\text{NO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$. Установлено, что в температурном диапазоне существования высокотемпературной фазы II растворение нитратов стронция и бария в RbNO_3 приводит к увеличению концентрации катионных вакансий, и, соответственно, к росту ионной проводимости. Низкая растворимость нитратов стронция и бария в низкотемпературных фазах III и IV является причиной отсутствия зависимости проводимости от содержания примеси, что согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований и ДСК.

В шестой главе показана возможность использования твёрдого электролита на основе нитрата рубидия $(0.7\text{RbNO}_3-0.3\text{RbNO}_2)$ при разработке твердотельных суперконденсаторов.

В конце работы представлены основные результаты и выводы.

Полученные в диссертационной работе результаты достаточно полно изложены в автореферате и **опубликованы** в 4 статьях в рецензируемых журналах и 11 тезисах докладов российских и зарубежных конференций.

Апробация работы осуществлена на представительных научных конгрессах и конференциях, в которых участвовали ведущие российские и зарубежные специалисты в области химии твёрдого тела.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы базируется на том, что она выполнена на высоком научно-методическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования.

В качестве **вопросов и замечаний** по работе можно отметить следующие:

1. Учитывалась ли гигроскопичность солей рубидия при их исследовании методами РФА и ДСК?
2. В таблице 7 (стр.61) следует исправить значения транспортных характеристик для $\text{RbNO}_3 - \text{I}$ и II.

3. На какой частоте переменного тока проводили измерения электропроводности в зависимости от температуры?

4. Так как энергия активации (E_a) электропроводности в образцах с доминированием дефектов Шоттки при малой энергии активации миграции примерно равна половине энергии (E_w) образования этих дефектов, то значение E_w , приведенное в таблице 8 для фазы $\text{RbNO}_3\text{-II}$ (174 кДж/моль), представляется несколько завышенным по отношению к величине E_a (65 кДж/моль, таблица 11) для этой фазы.

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей высокой оценке исследования.

Общая оценка диссертации. Диссертационная работа Исаковой А.А. выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, является самостоятельным и завершённым исследованием. Автором достаточно чётко сформулирована цель работы. Определён круг основных задач и найдены методы их решения.

Диссертационная работа Исаковой А.А. соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о порядке присуждения учёных степеней»), и её автор Исакова Анастасия Алексеевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Официальный оппонент

Леонидов Илья Аркадьевич

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института химии твёрдого тела УрО РАН.

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91



Леонидов И.А.

Подпись Леонидова И.А. заверяю

ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

доктор химических наук



Денисова Т.А.

Дата

25.06.2015

