



19.06.15, № 15324/ 10

## Отзыв официального оппонента

на диссертацию Исаковой Анастасии Алексеевны «ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ НИТРАТА РУБИДИЯ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Анастасии Алексеевны Исаковой посвящена изучению проводимости твердых электролитов на основе нитрата рубидия, характеризующихся структурной и ориентационной разупорядоченностью, особенностью которых является возможность реализации кооперативного механизма при движении ионов. Исследование механизма переноса в таких материалах важно для поиска новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Для решения поставленной задачи были синтезированы твердые растворы  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{RbNO}_2$  ( $x=0-1$ ) и  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{MNO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$ ,  $x<0.003$ ), в которых, как ожидалось, может быть проварьирована концентрация носителей тока и их подвижность.

**Актуальность** данной работы обусловлена необходимостью развития фундаментальных основ ионики твердого тела, в частности, выявлению роли кооперативного механизма при переносе ионов в электролитах со структурной и ориентационной разупорядоченностью, что позволит целенаправленно создавать новые материалы с высокой ионной проводимостью.

Диссертационная работа **А.А. Исаковой** изложена на 116 страницах, включая 36 рисунков и 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы из 116 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** (литературный обзор) представлены сведения о дефектах в кристаллической структуре ионных проводников, описаны структурные особенности и транспортные свойства нитрата рубидия. На основании анализа зависимости проводимости от концентрации дефектов и их подвижности, определяемой, в том числе, окружением ионов и структурой вещества, сделано заключение о необходимости изучения транспортных свойств фаз на основе нитрата рубидия, обладающих ориентационным разупорядочением, и сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** (экспериментальная часть) описаны методики синтеза и физико-химических исследований электролитов на основе нитрата рубидия. Описано изготовление суперконденсатора на основе твердого раствора  $0.7\text{RbNO}_3\text{-}0.3\text{RbNO}_2$ , обладающего наиболее высокой ионной проводимостью в области температур от комнатной до  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Даны ссылки на пакеты программ молекулярной динамики, используемые для моделирования.

**В третьей главе** приведены результаты исследования свойств нитрата рубидия. Показано, что в соответствии с литературными данными при нагревании соли в ней происходят полиморфные переходы при  $164$ ,  $219$  и  $291\text{ }^\circ\text{C}$ , а при  $310\text{ }^\circ\text{C}$  соль плавится. Показано, что наибольшей проводимостью среди полиморфных модификаций характеризуется фаза III.

Методом молекулярной динамики была смоделирована (путем подбора параметров) структура низкотемпературной фазы нитрата рубидия (фазы IV), которая при повышении температуры воспроизводила структуры других полиморфных фаз в правильном порядке. Выполненная оценка энергий образования дефектов Шотки и Френкеля в различных фазах позволила сделать заключение о том, что проводимость нитрата рубидия обусловлена собственными дефектами Шотки и должна быть максимальна для фазы III, для которой энергия образования минимальна.

Моделирование процессов ориентационного разупорядочения анионной подрешетки позволило установить, что для фаз III и I, в отличие от фаз IV и II, характерно хаотическое вращательное движение анионов,

обеспечивающее возможность увеличения размера канала проводимости и, вследствие этого, низкую энергию миграции ионов рубидия (меньшую, чем энергия образования дефектов). Этой особенностью сопряженного переноса авторы объясняют высокую подвижность ионов рубидия в фазе III.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования физико-химических свойств системы  $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{RbNO}_2$ . Показано, что в системе образуются твердые растворы со структурами  $\text{RbNO}_3\text{-IV}$  ( $x < 0.2$ ),  $\text{RbNO}_3\text{-III}$  ( $0.2 > x > 0.8$ ) или  $\text{RbNO}_2\text{-I}$  ( $x > 0.8$ ). При  $x = 0.2$  и  $0.8$  образцы содержат ближайшие фазы  $\text{RbNO}_3\text{-IV}$ ,  $\text{RbNO}_3\text{-III}$  и  $\text{RbNO}_3\text{-III}$ ,  $\text{RbNO}_2\text{-I}$ , соответственно. Показано, что с увеличением  $x$  температура перехода  $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$  снижается и фаза III стабилизируется при низких температурах. Показано, что проводимость фаз I, II и III в бинарных твердых растворах не изменяется, в то время как проводимость фазы IV увеличивается и становится сопоставимой с фазой III. Результаты моделирования качественно согласуются с полученными результатами и позволяют объяснить увеличение проводимости низкотемпературной фазы IV за счет увеличения ориентационного разупорядочения анионов, не наблюдаемого для других фаз.

**В пятой главе** приведены результаты исследования в системах  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{MNO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, x < 0.003$ ). Показано, что введение двухвалентных катионов увеличивает проводимость высокотемпературной фазы (II) и не изменяет проводимости низкотемпературных фаз вследствие более низкой растворимости катионов при низких температурах.

**В шестой главе** описаны характеристики изготовленного на основе системы  $0.7\text{RbNO}_3-0.3\text{RbNO}_2$  суперконденсатора и показана его работоспособность в интервале температур  $150-180^\circ\text{C}$ . На основе полученных данных авторы подали заявку на патент РФ.

**Научная новизна.** К наиболее важным полученным результатам можно отнести следующие.

1. Получены новые данные по ионной проводимости бинарных систем  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{RbNO}_2$  ( $x = 0-1$ ) и  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{MNO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, x < 0.003$ ). Установлены области существования исследуемых твердых растворов.

2. Сделано заключение о том, что ионная проводимость осуществляется за счет дефектов Шотки, а носителями тока являются катионы рубидия. Обоснована роль кооперативного механизма в подвижности ионов рубидия в фазе нитрата рубидия III.
3. В системе  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{RbNO}_2$  ( $x=0-1$ ) выявлена высокая проводимость состава  $0.7\text{RbNO}_3-0.3\text{RbNO}_2$  (стабилизирующегося в структурной модификации фазы III) при низких температурах (от комнатной до  $180^\circ\text{C}$ ).
4. Сделано заключение о том, что в системе  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{MNO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, x<0.003$ ) увеличение проводимости в области существования фазы II ( $>290^\circ\text{C}$ ) обусловлено увеличением числа носителей тока.

#### **Практическая ценность работы.**

Обнаружена высокая ионная проводимость нитрата рубидия с малыми добавками бария или стронция при температурах  $290-310^\circ\text{C}$  (фаза II), а при комнатной температуре состава  $0.7\text{RbNO}_3-0.3\text{RbNO}_2$  ( $\sim 10^{-6}$  См/см), что может представлять интерес при изготовлении суперконденсаторов.

**Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов** базируется на применении комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств твердого тела, а также на тщательном сопоставлении полученных результатов с имеющимися литературными данными.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на 11 отечественных и зарубежных научных конференциях. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК.

Вместе с тем, к диссертации А.А. Исаковой есть ряд вопросов и замечаний.

1. Почему рентгеновский анализ изучаемых систем при нагревании сделан в вакууме? Зависят ли температуры фазовых переходов и кристаллографические параметры фаз от атмосферы? С чем автор связывает наблюдаемые меньшие, чем приводятся в литературе, определенные в работе значения кристаллографических параметров и объемов ячеек фаз нитрата рубидия (стр. 50)?

2. В работе показано, что при температурах  $\sim 270-300$  °С в системе  $(1-x)\text{RbNO}_3-(x)\text{RbNO}_2$  ( $x=0-1$ ) образуется ряд непрерывных твердых растворов со структурой фазы 1, однако при комнатной температуре образцы составов  $x=0.2$  и  $x=0.8$  двухфазны и состоят из ближайших структурных модификаций. Связана ли двухфазность с концентрационной неоднородностью этих образцов или с незавершенностью фазового перехода?
3. Из текста не ясно, с какой заданной площади получены данные микроанализа (Стр. 41).
4. Большая часть работы посвящена моделированию систем, что, несомненно, является большим плюсом работы, однако выбор параметров при моделировании не описан, что затрудняет понимание и оценку этой части работы, как и имеющиеся разночтения. Так, например, в соответствии с результатами моделирования было сделано заключение о том, что для фазы  $\text{RbNO}_3$ - IV не характерно хаотическое вращательное движение анионов. Почему введение нитрит ионов, приводящее к уменьшению объема ячеек, обуславливает увеличение проводимости вследствие увеличения хаотического движения ионов в фазе IV (для которой оно не характерно) и не приводит к увеличению проводимости в других фазах, в частности в фазе III, для которой хаотическое движение характерно (Автореферат, стр. 15 и 16)? В тексте же диссертации утверждается, что введение нитрит ионов приводит к уменьшению энергии активации проводимости для всех фаз, кроме фазы II, что должно увеличивать проводимость в фазах I, III и IV (стр.83), а в выводах (№6) сообщается об увеличении проводимости при введении нитрит ионов только в фазе III.
5. Почему емкость конденсатора-аналога охарактеризована на содержание электролита, а приготовленного – на содержание углерода (Стр. 96)?
6. Electrodes в приготовленном конденсаторе содержали 70-90% электролита, остальное углерод. Оптимально ли такое содержание электролита? Для изготовления суперконденсатора автор использует смесь графена и аморфного углерода. Почему необходимо использовать смесь? Выявлена работоспособность конденсатора при доле аморфного углерода в углеродном материале 50-80%. Зависит ли состав

углеродного материала от содержания электролита в электродах (Стр. 96 и 97)?

Однако сделанные замечания не затрагивают выводов и основных результатов работы. В целом, диссертация А.А. Исаковой удовлетворяет требованиям новизны и достоверности полученных результатов. Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Основные научные положения доказаны, а выводы диссертации не вызывают сомнений, работа хорошо иллюстрирована, изложена ясным языком. Реферат диссертации отражает ее содержание.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа ИСКАКОВОЙ Анастасии Алексеевны «ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТАЦИОННО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ НИТРАТА РУБИДИЯ» удовлетворяет требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела.

Заведующий лабораторией  
катализаторов и носителей для  
высокотемпературных процессов

ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Доктор химических наук

Любовь Александровна Исупова

«Подпись Л.А. Исуповой заверяю»

Ученый секретарь ИК СО РАН,

к.х.н.



А.А.Ведягин

Исупова Л.А.

Тел.: (383) 326 96 03

e-mail: isupova@cataysis.ru