

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Искаковой Анастасии Алексеевны «Транспортные свойства ориентационно-разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Работа Искаковой А.А. посвящена исследованию динамики и диффузии ионов, механизма ионной проводимости различных фаз нитрата рубидия, а также твердых растворов на его основе. Синтезированы и исследованы твердые растворы как с катионным (бинарные системы с гетеровалентным допированием $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{M}(\text{NO}_3)_2$, где М-Ва, Sr) так и анионным замещением (система $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{RbNO}_2$). Рассмотрено влияние составов твердых растворов на их структуру, области устойчивости фаз и транспортные свойства.

Проблема улучшения свойств ионных проводников с катионами большого радиуса является актуальной, поскольку соответствующие соединения достаточно редки, а факторы, способствующие понижению энергетического барьера для диффузии К, Rb, Cs малоизучены. В то время как катионное замещение является достаточно традиционным подходом для увеличения ионной проводимости, работ, в которых производится замещение анионов, в особенности, полианионов, не так много. В данном случае, исследование твердых растворов с анионным замещением позволяет судить о вкладе в ионную проводимость корреляций между реориентационными движениями анионов и трансляционными движениями ионов рубидия.

Достоверность результатов исследования обеспечена применением широкого спектра физических методов - импедансной спектроскопии, РФА, ДТА, дилатометрии, сканирующей электронной микроскопии, масс-спектропии, циклической вольтамперометрии. Движения ионов были промоделированы методами молекулярной динамики в соответствующих

расчетных программах, определены носители заряда (катионы Rb^+), установлен тип образующихся дефектов (дефекты Шоттки), рассчитаны энергии их образования, проанализированы возможные механизмы ионного переноса. Установлено наличие существенного различия в характере реориентационных движений анионов суперионной кубической и других модификаций, что коррелирует с высокой ионной проводимостью кубической фазы.

Соотношение величин электропроводности четырех модификаций нитрата рубидия является необычным – наибольшая электропроводность наблюдается для фазы III, устойчивой при 164-219 °С, а вне этого интервала температур проводимость уменьшается более чем на порядок. Сложный характер имеет и изменение ширины областей гомогенности твердых растворов в зависимости от их концентрации. По данным ДСК и импедансной спектроскопии построена фазовая диаграмма системы $\text{RbNO}_3\text{-RbNO}_2$, что упорядочивает полученные данные и является фундаментальным научным результатом. Получен также и практически важный результат - стабилизация суперионной фазы в заданном интервале температур, включающем комнатную. Практическая значимость работы продемонстрирована с помощью создания твердотельного суперконденсатора, электролитом и основным материалом электродов которого является твердый раствор $0.7\text{RbNO}_3\text{-}0.3\text{RbNO}_2$. Кроме того показано, что в области высоких температур электропроводность твердых растворов, допированных Ва и Sr, может превосходить электропроводность кубической фазы.

Результаты работы оформлены в виде 2 патентов, опубликованы в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, в т.ч. высокорейтинговых иностранных журналах, и представлены в виде 11 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Рис. 9 частично отвечает на возникающий вопрос о наличии метастабильных равновесий в исследованных системах. Однако, судя по этому рисунку, обратные фазовые переходы происходят при более высоких температурах, чем прямые, очевидно имеется ошибка в обозначениях. К недостатку

оформления автореферата можно отнести выбор использованных символов и градаций яркости на графиках – кривые достаточно сложно различать, к счастью, приведенные величины зависят от состава достаточно закономерно.

Указанные замечания не являются существенными. Знакомство с авторефератом соискателя позволяет сделать вывод, что по объему, новизне и уровню проведенных исследований, диссертационная работа «Транспортные свойства ориентационно-разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия» представляет собой завершенное научное исследование, отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ, а ее автор, Исакова Анастасия Алексеевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

25.06.2015

Заведующий лабораторией
химической радиоспектроскопии
Института химии ДВО РАН,
доктор химических наук

Кавун Валерий Яковлевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)
690022, Владивосток, проспект Столетия Владивостока, 159.

Телефон +7 (4232) 215-328. e-mail: kavun@ich.dvo.ru

Согласен на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись В.Я. Кавуна заверяю
ученый секретарь Института
химии ДВО РАН
кандидат химических наук



Маринин Дмитрий Владимирович