

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора по науке Института  
высокотемпературной электрохимии  
Уральского отделения РАН  
дхн, проф. В.П. Степанов  
«          »            2015 г.



## ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН» на диссертационную работу Исаковой Анастасии Алексеевны «**Транспортные свойства ориентационно разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия**», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твёрдого тела»

До настоящего времени при синтезе и исследовании твёрдых электролитов с проводимостью по катионам щелочных металлов наибольшее внимание уделялось литий- и натрийпроводящим фазам. В результате число твёрдых электролитов с высокой проводимостью по крупным щелочным катионам, в частности ионам рубидия, значительно уступает количеству твёрдых литий- и натрийкатионных проводников. Потребность в высокопроводящих рубидий-катионных твёрдых электролитах существует как для ряда областей практического применения, так и в чисто научных целях в плане исследования механизма проводимости в ориентационно разупорядоченных фазах, к которым относится нитрат рубидия. В связи с этим диссертационная работа Исаковой А.А. представляется **актуальной**.

**Экспериментальный уровень** работы достаточно высок и адекватен поставленным задачам. Наряду с традиционными и хорошо отработанными методами исследования, такими как импеданс-спектроскопия, рентгенофазовый и термический анализ, дилатометрия, циклическая вольтамперометрия, автор широко использует метод компьютерного моделирования с использованием пакетов программ классической молекулярной динамики. Выводы и заключения сделаны на основе совместного анализа литературных данных и результатов собственных исследований. Всё это гарантирует **достоверность экспериментального материала диссертации**.

Анализируя **научную новизну** работы, следует отметить, что автором впервые проведена оценка энергий образования дефектов в различных



кристаллических модификациях нитрата рубидия и показано, что доминирующим типом дефектов являются вакансии Шоттки; впервые проведено моделирование ионного переноса в полиморфных модификациях нитрата рубидия; установлено, что энергия образования дефектов и времена реориентации нитрат-анионов в фазе  $\text{RbNO}_3\text{-III}$  ниже, чем в других модификациях, что коррелирует с высокой рубидий-катионной проводимостью  $\text{RbNO}_3\text{-III}$ ; впервые построена фазовая диаграмма системы  $\text{RbNO}_3 - \text{RbNO}_2$ .

**Практическая значимость работы** заключается в том, что автором обнаружена возможность стабилизации высокопроводящей фазы  $\text{RbNO}_3\text{-III}$  при комнатной температуре путём введения модифицирующей добавки  $\text{RbNO}_2$ . Это позволило увеличить электропроводность твёрдого раствора до  $10^{-6}$  См/см, что в настоящее время является наиболее высоким значением для твёрдых электролитов с рубидий-катионной проводимостью. Показана возможность использования полученного автором твёрдого электролита для изготовления суперконденсатора. Данные по фазовым соотношениям в системе  $\text{RbNO}_3 - \text{RbNO}_2$  могут быть использованы как справочные.

**Среди основных результатов и выводов** наиболее ценными нам представляются следующие:

1. Рассчитаны энергии образования точечных дефектов в различных структурных модификациях  $\text{RbNO}_3$  и энергии миграции в них катионов рубидия.
2. Найдена корреляция между ионной проводимостью нитрата рубидия и ориентационной подвижностью анионов.
3. Получен твёрдый раствор, имеющий высокую рубидий-катионную проводимость при комнатной температуре.
4. Показана возможность использования синтезированного автором твёрдого электролита для изготовления суперконденсатора.
5. Построена фазовая диаграмма системы  $\text{RbNO}_3 - \text{RbNO}_2$ .

**По диссертационной работе имеются следующие замечания:**

1. Автор использует ионные радиусы по шкале Полинга, однако в настоящее время общепринятыми являются радиусы ионов по Шеннону.
2. На стр. 34 диссертации абзацы 1 и 2 противоречат друг другу: в первом случае сказано: «увеличение степени ориентационного разупорядочения при фазовом переходе  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  приводит к снижению проводимости», во втором: «возможное объяснение падения проводимости может заключаться в том, что при фазовом переходе  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  уменьшается степень ориентационного разупорядочения нитрат-ионов».
3. В табл. 7 и 9 диссертации (страницы соответственно 56 и 75) для фаз II и I чистого нитрата рубидия приведены разные значения энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя.



4. Нельзя считать корректным построение зависимостей по двум точкам (рис 5 б автореферата), и уж тем более при очень малой разнице величин.
5. Сомнительным достижением автора является установление рубидий-катионного характера проводимости  $\text{RbNO}_3$  методом молекулярной динамики (вывод 3, стр.21 автореферата). Это давно устоявшееся в литературе положение; если автор хотела получить прямое подтверждение этому, следовало использовать прямые экспериментальные методы (измерения чисел переноса).
6. Вызывает сомнение крайне низкая растворимость в нитрате рубидия добавок  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ . Нами исследован целый ряд оксидных соединений рубидия с добавками двухзарядных катионов, в том числе и меньшего размера, чем  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ ; во всех случаях растворимость составляла проценты, а не доли процента. Вероятно, автору следовало попробовать и другие методы синтеза.

**Заключение.** Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы А.А. Исаковой, выполненную на высоком научном уровне. Ее результаты апробированы на 8 научных конференциях различного уровня. Авторский список публикаций по теме исследования включает 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертационной работы и дает полное представление о новизне и значимости полученных результатов, которые могут представлять интерес для широкого круга организаций и учреждений, занимающихся синтезом и исследованием транспортных свойств твёрдых электролитов и разработкой электрохимических устройств с их использованием.

Характеризуя диссертацию в целом, следует отметить, что она представляет законченную научно-квалифицированную работу, содержащую решение важных теоретических и прикладных задач и соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела, согласно которому в диссертации изучена динамика ионов в твердофазном нитрате рубидия (п. 6); установлена закономерность состав  $\rightarrow$  структура  $\rightarrow$  ионная проводимость для твёрдых растворов в системе  $\text{RbNO}_3 - \text{RbNO}_2$  (п.7).

В диссертационной работе Исаковой А.А. содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение, она вносит существенный вклад в химию твёрдого тела в части установления взаимосвязи динамики анионной подрешётки и транспортных свойств чистого и допированного нитрата рубидия. По своему объёму, актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Исаковой А.А. «Транспортные свойства ориентационно разупорядоченных фаз на основе нитрата рубидия» отвечает требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор заслуживает присуждения учёной

степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Диссертационная работа обсуждена на расширенном семинаре лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН 05.05.2015 г.

Доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник

Е.И.Бурмакин

ФИО: Бурмакин Евгений Ираклиевич, телефон: (343) 362-30-68,  
E-mail: [Burmakin@ihte.uran.ru](mailto:Burmakin@ihte.uran.ru)

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

Г.Ш.Шехтман

ФИО: Шехтман Георгий Шаевич, телефон (343) 362-35-37,  
E-mail: [shekhtman@ihte.uran.ru](mailto:shekhtman@ihte.uran.ru)

Адрес ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН»: 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

*Подписи Бурмакина Е.И.  
Шехтмана Г.Ш. и Подпицовой А.О.  
Ученой секретарь, к. х. н.*

