

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Исаковой 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 новых материалов с ионной проводимостью, технически необходимая величина которой должна сохраняться в определенном, желательно широком, интервале температур и в определенных физико-химических условиях. В связи с этим поиск новых твердых электролитов, как и модификация существующих формирует соответствующие научно-технические задачи для химии твердого тела еще с середины прошлого столетия. Помимо прикладных задач проблемы твердых электролитов интересны и для обходивших ныне вниманием и финансированием фундаментальных проблем ионики твердого тела. Однако именно они лежат в основе непрерывного стремления усовершенствовать существующие твёрдые электролиты. В этом направлении выделяются несколько взаимно связанных объектов внимания: химический тип носителя заряда (катионы, анионы, протоны), механизм их переноса в конденсированной среде и возможность создания гетеропереходов электрод-электролит. В рецензируемой диссертации обращается внимание на два последних объекта, а именно механизм переноса катионов в конкретных фазах нитрата рубидия, и возможность создания работоспособных электрохимических ячеек со свойствами суперконденсатора.

Тема диссертации, безусловно, актуальная, и не только в силу практической значимости, но и в силу фундаментальности проблемы: формирование представлений о механизмах переноса заряда в системах обладающих ориентационным разупорядочением – это одно из весьма актуальных направлений в химии твёрдого тела. Соискателем впервые был предложен и описан механизм движения ионов Rb^+ , которые мигрируют по системе катионных вакансий в кристаллической решетке нитрата рубидия. Показано, что подвижность катионов рубидия хорошо коррелирует с ориентационной подвижностью анионов.

Научная новизна диссертации определяется несколькими факторами:

1) впервые показано, что ионная проводимость нитрата рубидия осуществляется по системе дефектов Шоттки,

2) рассчитаны значения энергий образования точечных дефектов в различных фазах RbNO_3 ,

3) показано, что во всех фазах носителями тока являются катионы рубидия. Представляет особый интерес выявление существенной роли фазовых превращений на энергию образования дефектов Шоттки и на характерные времена реориентации нитрат-анионов. Оказалось, что в фазе RbNO_3 -III эти параметры существенно ниже, чем в фазах RbNO_3 -IV и RbNO_3 -II, что коррелирует с высокой ионной проводимостью фазы RbNO_3 -III. Не менее интересно обнаружение в системе $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{RbNO}_2$ непрерывного ряда твёрдых растворов, а введение нитрит-ионов в матрицу нитрата приводит к изменению температур фазовых переходов, значений проводимости и характеристик проводимости. Впервые показано, что нитраты стронция и бария растворяются в фазе RbNO_3 -II, при этом проводимость возрастает пропорционально концентрации примеси, что подтверждает предположение о вакансионном катионном механизме проводимости.

Практическая значимость работы Искаковой А.А. обусловлена тем, что в ней впервые обнаружена возможность стабилизации наиболее проводящей фазы RbNO_3 -III при комнатной температуре за счёт введения допирующей добавки RbNO_2 . При этом достигается проводимость на уровне 10^{-6} См/см при комнатной температуре. Впервые показано, что введение малых добавок ($x < 0.01$) нитратов бария и стронция также приводит к существенному, почти на 3 порядка по абсолютной величине, увеличению ионной проводимости высокотемпературной фазы RbNO_3 -II. Таким образом, получены новые материалы с ионной проводимостью по катионам рубидия, приемлемой для практического применения в качестве твёрдых электролитов при изготовлении суперконденсаторов.

Будучи достаточно хорошо знаком с работами ИХТТМ СО РАН в области ионики твердых тел и, конкретно, лаборатории неравновесных процессов, хочу подчеркнуть, что обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертационной работы базируются на высоком научно-методическом уровне с использованием современных физико-химических методов исследования, характерном для работ этого института.

Имеются три примерно одинаковых замечания, касающиеся более тщательного анализа экспериментальных данных. К сожалению, это характерные черты для многих диссертационных работ, выполнение которых определяется и сроками, и необходимостью выполнения значительной части работ в большом коллективе.

1. Практически не комментируются данные рентгеновских спектров.
2. Хотя указано использование разных скоростей развертки ДСК, но и набор, и эффективный анализ зависимости вида спектров ДСК от скорости развертки не

приводится. На самом деле эти данные важны для понимания механизма фазовых превращений.

3. Всего лишь один рисунок импедансного спектра выглядит весьма сиротливо и, конечно, неубедительно. И уж никак не способствует пониманию электрофизических характеристик исследуемых электролитов.

Сделанные замечания не отражаются на общей высокой оценке исследования, поскольку они, повторяю, весьма характерны для диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата наук. Остается надеяться, что приобретенный опыт совместной работы со специалистами разного профиля (рентген, ДСК, ЭХИ) будет способствовать повышению научной квалификации Исаковой Анастасии Алексеевны.

Общая оценка: Диссертационная работа Исаковой А.А. выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, является самостоятельным и завершённым исследованием.

Считаю, что 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.

Кандидат физико-математических наук
Старший научный сотрудник,
ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
Байков Юрий Михайлович

194021 г. Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, д. 26;
тел. (812) 292-79-37;
baikov.solid@gmail.com

