

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Коваленко Лилии Юрьевны «Синтез и протонная проводимость твёрдых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ со структурой типа пирохлора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Сравнительно недавно в России была принята программа развития водородной энергетики. Одну из ключевых ролей в ней должны играть топливные элементы, которые рассматриваются в качестве перспективных энергетических систем из-за высокого электрического КПД (50-75%), надежности, бесшумности и отсутствия вредных выбросов при их работе. Их использование может обеспечить существенные преимущества при аккумулировании энергии, использовании в транспортных средствах и при обеспечении энергоснабжения удаленных объектов. Необходимым условием работы топливных элементов является увлажнение протонпроводящих мембран, что приводит к значительному усложнению их конструкции.

Известным способом улучшения свойств мембран (Nafion, его российский аналог МФ-4СК, Akvilon и др.) является введение в их состав частиц неорганических соединений. При этом протонная проводимость композиционных мембран во многом определяется введенными в матрицу мембранны частицами неорганических соединений. Улучшить их протонпроводящие свойства можно путем допирования ионами различной валентности. Перспективными соединениями, обладающими протонной проводимостью в широком температурном интервале, являются гетерополикислоты. Однако вопросы, касающиеся влияния допирования на транспорт протонов и протонную проводимость этих соединений, особенно при низких температурах, остаются до конца неизученными. Это обуславливает актуальность диссертационной работы Коваленко, которая посвящена синтезу твёрдых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ и исследованию влияния ионов допанта (V^{+5}) на физико-химические свойства и протонную проводимость полученных соединений.

Научная новизна диссертации определяется следующими положениями. Для синтезированных твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 0,48$) автором предложена модель заполнения атомами кристаллографических позиций пирохлорной структуры, определено влияние ионов диканта (V^{+5}) на структурные параметры.

Установлено, что увеличение количества ионов V^{+5} в твердых растворах приводит к уменьшению размера элементарной ячейки и радиуса каналов с гексагональными полостями и сопровождается появлением неэквивалентных протонсодержащих группировок. Твердые растворы $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 0,48$) характеризуются высокой подвижностью катионов водорода и натрия.

Исследования диэлектрической релаксации и протонной проводимости образцов в широком интервале температур и относительных влажностей показали, что для твердого раствора с наибольшим содержанием ванадия ($x=0,48$) характерна меньшая величина энергии активации (30 КДж/моль, $-55 < T < 25^\circ C$) по сравнению с недопированым образцом.

Установлено, что транспорт протонов в твердых растворах $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ осуществляется путем их скоррелированного переноса по системе водородных связей, образованных протонсодержащими группировками, расположенными в гексагональных полостях, и анионами кислорода $[BO_3]^-$ – октаэдров ($B = V, Sb$) структуры типа пирохлора. При этом на протонный перенос оказывает влияние изменение энергии связи протонов с $[BO_3]^-$ – октаэдрами ($B = V, Sb$), которые формируют каркас структуры.

Практическая значимость работы определяется тем, что автором впервые определены условия синтеза твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, которые обладают высокой протонной проводимостью в широком интервале температур. Полученные соединения могут быть рекомендованы в качестве диканта для композиционных протонпроводящих мембранах, используемых в сенсорных устройствах и низкотемпературных топливных элементах.

Диссертационная работа изложена на 130 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (160 наименований).

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, научная новизна и практическая значимость, обозначена цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, указаны сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объёме диссертации.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по известным протонным проводникам и теории протонной проводимости. Достаточно подробно, с учетом современных исследований, представлены данные по механизмам протонной проводимости, о вкладе кооперативных процессов в проводимость твердых электролитов. Большое внимание авторомделено описанию соединений, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$), выявлению особенностей транспорта ионов в них. На основании данных по изо- и гетеровалентному допированию полисурьмяной кислоты обоснован выбор иона V^{+5} в качестве допанта в настоящей работе.

Во **второй главе** описана методика синтеза твердых растворов состава $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, $0 < x \leq 0,48$, приведены реакции, лежащие в основе синтеза. Для установления структурных параметров, изучения ионообменных, диэлектрических и протонпроводящих свойств синтезированных соединений было привлечено более 10 физических и физико-химических методов исследования.

В **третьей главе** приведены данные СЭМ, подтверждающее однофазность образцов. Методами NEXAFS и ЭПР было установлено валентное состояние ионов ванадия и сурьмы, а количество ионов V^{+5} в образцах было найдено двумя взаимодополняющими методами – оксидиметрическое титрование маточных растворов и РФЭС твердой фазы. Изоморфное соосаждение ионов Sb^{+5} и V^{+5} в концентрационном интервале $0 < x \leq 0,48$ подтверждается выполнением соотношения Хлопина В.Г. Методом РФА установлено, что твердые растворы кристаллизуются в рамках структуры типа пирохлора при $0 < x \leq 0,48$. Применение метода Ритвельда показало, что ионы ванадия замещают ионы сурьмы и располагаются в 16c

позициях структуры типа пирохлора, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки и размера гексагональных каналов. Методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что в образцах содержатся молекулы H_2O , ионы OH^- и H_3O^+ . Фиксируется красное смещение коллективных симметричных колебаний, связанное с удлинением расстояния О-Н. Допирование ПСК ионами V^{+5} уменьшает энергию взаимодействия протонов с анионами кислорода $[\text{BO}_3]^-$ – октаэдра, где $\text{B}=\text{V}, \text{Sb}$.

В четвертой главе исследование подвижности протонов в твердых растворах было проведено на основе данных по кинетике ионного обмена H^+/Na^+ , диэлектрической и импедансной спектроскопии. Показано, что твердые растворы замещения обладают ионообменными свойствами. Ионообменная емкость при замещении H^+/Na^+ для твердого раствора с $x=0,48$ составляет 3,1 мг-экв/г, а коэффициент взаимной диффузии, определенный по модели Бойда – $2,2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, что подтверждает высокую трансляционную подвижность катионов в данном материале. Для описания протонпроводящих свойств автором была применена микрогетерогенная модель. Установлено, что с увеличением количества ионов ванадия в твердых растворах протонная проводимость растет. Для твёрдого раствора $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1,52}\text{V}_{0,48}\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ протонная проводимость составила 66 мСм/м (25°C , RH = 58%), а энергия активации проводимости – 30 КДж/моль ($-55 < T < 25^\circ\text{C}$). На основании полученных в работе данных установлено, что допирование приводит к изменению энергии связи протонов с анионами кислорода $[\text{BO}_3]^-$ – октаэдров, где $\text{B} = \text{V}, \text{Sb}$, формирующих каркас структуры, что оказывает влияние на скорость перестройки ионов оксония и молекул воды, расположенных в гексагональных каналах структуры. Автором предложен механизм транспорта протонов в синтезированных соединениях, показано, что введение ванадия изменяет симметрию водородной связи.

Выводы логично обобщают результаты диссертационного исследования.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Это базируется на обоснованном методе синтеза твердых растворов замещения,

большом объёме экспериментальных данных и применении современных методов исследования.

Диссертация представлена в традиционной манере, написана достаточно хорошим научным языком и логично структурирована. В то же время при ее прочтении возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Автор осуществлял изовалентное замещение полисурьмяной кислоты, ионами V^{+5} . Почему предпочтение отдано именно этому подходу, тогда как гетеровалентное замещение, повышающее концентрацию дефектов, обычно является более продуктивным?
2. Автор делает вывод о том, что с увеличением степени замещения Sb^{+5}/V^{+5} наблюдается уменьшение значений ионообменной ёмкости и коэффициентов взаимной диффузии, вследствие затрудненного транспорта H^+ и Na^+ по гексагональным каналам структуры меньшего диаметра. Это подразумевает кинетическую затрудненность процесса. Однако одновременно с этим отмечается, что замещение ванадием приводит к росту проводимости и снижению энергии ее активации, что свидетельствует об обратном. При этом непонятно отсутствие анализа размера пустот в структуре пирохлора и размера частиц, которые, возможно, дали бы возможность разрешить это противоречие.
3. Автор пишет, что «завершение процесса ионного обмена наступает, когда наклон кривой ионного обмена совпадает с наклоном кривой холостого опыта». Стоило бы использовать известный подход с экстраполяцией на бесконечное время эксперимента. При описания кинетики ионного обмена автор не объясняет, почему пользуется выбранными уравнениями переноса, описывающими внешне- и внутридиффузионные процессы, что снижает значимость полученных результатов по кинетике ионного обмена.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы достаточно широко освещены в печати и апробированы на всероссийских и международных конференциях. Основное содержание работы представлено в 23 публикациях, в том числе 6 статьях в

рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ для публикации научных результатов, и 17 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

Диссертация Коваленко Л.Ю. соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела (химические науки), по которой она представляется к защите, что подтверждается ее научной новизной и практической значимостью.

Представленная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, которые сформулированы в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. №842, а её автор, Коваленко Лилия Юрьевна, заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Андрей Борисович Ярославцев

Дата 11.01.2021г.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Сл. тел. 8(495)633-85-62

e-mail: yaroslav@igis.ras.ru

