

ОТЗЫВ

официального оппонента Нифталиева Сабухи Илич-оглы на диссертационную работу Коваленко Лилии Юрьевны «Синтез и протонная проводимость твёрдых растворов замещения $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой типа пирохлора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Актуальность. В связи с постоянно растущим спросом на источники электроэнергии и тенденциями к снижению вредных выбросов актуальным является получение новых протонпроводящих материалов, используемых в электрохимических устройствах для водородной энергетики. Допирование, как способ модификации электродов и протонпроводящих мембран, широко используется для улучшения их технологических характеристик. Модификация мембран направлена на сдерживание её высыхания при повышенных температурах и ограниченной влажности, на увеличение протонной проводимости, повышение каталитической функции по отношению к реакции восстановления кислорода и снижение газопроницаемости. Введение оксидов поливалентных элементов и гетерополикислот чаще всего решает первые две проблемы. Так, введение фосфорновольфрамовой кислоты в протонпроводящие мембраны (например, МФ-4СК) улучшает их влагосодержание и механические свойства, а протонная проводимость таких композитов увеличивается на 2-3 порядка.

Несмотря на значительные успехи в этой области, до сих пор ведется поиск модификаторов, работающих в широких интервалах температур, влажности и обладающих высокой протонной проводимостью. В связи с этим, **диссертационная работа**, целью которой – синтез и изучение протонпроводящих свойств полисурьмяной кислоты, допированной ионами ванадия, состава $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, является **актуальной**.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертация изложена на 130 страницах, состоит из введения, 4 глав, включающих обзор литературы, описание экспериментальной части, обсуждение результатов, выводов и списка цитируемой литературы (160 наименований).

В **Обзоре литературы** (Глава 1) представлено современное состояние теории протонной проводимости, в том числе описаны условия образования водородной связи, механизмы протонного транспорта. Также автор проанализировал и обобщил факторы, влияющие на ионную проводимость твердых электролитов. Значительная часть обзора посвящена описанию соединений, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора и их транспортных свойств. Обзор хорошо структурирован, содержит большое число ссылок на известные и современные публикации, что дает полное представление о достижениях и нерешенных вопросах в данной области.

В главе **Объекты и методы исследования** (2 глава) приведено описание синтеза твердых растворов $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, методов исследования, которые были привлечены для их идентификации и изучения транспортных свойств. Достаточно внимания автором уделено оценке достоверности полученных результатов: данные с современных приборов были получены в нескольких параллелях, многие характеристики были определены с учетом комплекса взаимодополняющих методов, оценена погрешность найденных величин.

Третья глава **Синтез и структура твердых растворов замещения $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$** посвящена установлению границ существования синтезированных образцов в рамках структуры типа пирохлора. По данным сканирующей электронной микроскопии и картирования по элементам определено, что образцы однофазные. Изовалентное состояние ионов Sb^{+5} , V^{+5} подтверждено методами NEXAFS и электронного парамагнитного резонанса, а изоморфизм соосаждения в интервале концентраций $0 < x \leq 0,48$ – выполнением соотношения Хлопина В.Г. В концентрационном диапазоне $0 < x \leq 0,48$ образцы кристаллизуются в рамках структуры типа пирохлора, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Увеличение количества допанта (V^{+5}) приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки и размера гексагональных полостей, что было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа методом Ритвельда. Большое внимание автором уделено описанию термолиза синтезированных твердых растворов замещения. Определена последовательность

термолиза образцов и состав продуктов на каждой стадии термолиза, что подтвердило неэквивалентность протонсодержащих группировок в образцах. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что в образцах содержатся молекулы H_2O , ионы OH^- и H_3O^+ . С увеличением количества V^{+5} в образцах фиксируется красное смещение валентных колебаний гидроксид-ионов, которое автор связывает с уменьшением силовой постоянной O–H-связи, что приводит к ослаблению водородных связей в гексагональных каналах структуры.

В главе **Транспортные свойства твердых растворов замещения $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$** (4 глава) описаны ионообменные и протонпроводящие свойства образцов. Коэффициенты взаимодиффузии H^+/Na^+ были определены по модели Бойда при контакте твердых растворов с раствором гидроксида натрия и имели порядок 10^{-13} м²/с. Установлено, что с увеличением количества допанта (V^{+5}) уменьшается ионообменная емкость и коэффициенты взаимодиффузии, что автор связывает с уменьшением гексагональных каналов. Протонная проводимость и диэлектрические характеристики спрессованных в виде таблеток образцов были определены при разной относительной влажности (10-95%) и различных температурах (от -55 до +25°C). Для описания годографов импеданса была использована микрогетерогенная модель, определены параметры эквивалентной схемы. Установлено, что с увеличением количества ионов допанта (V^{+5}) в твердых растворах протонная проводимость растет. Протонная проводимость крайнего твёрдого раствора $(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_{1,52}\text{V}_{0,48}\text{O}_5(\text{OH}) \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ составила 66 мСм/м (25 °С, RH = 58%), а энергия активации проводимости – 30 КДж/моль (-55 < T < 25 °С). В конце главы приведены возможные механизмы транспорта протонов в твердых растворах $\text{H}_2\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0 < x ≤ 0,48), показано, что введение допанта (V^{+5}) влияет на симметрию водородной связи и, как следствие, - на величину протонной проводимости.

Работа завершается **Основными выводами**, в которых приведены обобщенные результаты.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается использованием

современного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, а также независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

Наиболее значимые результаты диссертационной работы, характеризующие её научную новизну:

1. Впервые синтезированы твердые растворы замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ в широком концентрационном диапазоне. Установлено, что в рамках структуры типа пирохлора образцы кристаллизуются при $0 < x \leq 0,48$. Согласно предложенной модели заполнения атомами кристаллографических позиций пирохлорной структуры, ионы допанта находятся в 16c позициях структуры.
2. Установлено, что с увеличением количества допанта (V^{+5}) уменьшается размер элементарной ячейки соединений и радиус каналов с гексагональными полостями. В твердых растворах изменяется структура протонгидратной подрешетки: неэквивалентность протонсодержащих группировок подтверждается методами ИК-спектроскопии и дериватографии.
3. Показано, что протонсодержащие группировки в гексагональных каналах структуры способны замещаться на ионы натрия. Найденные значения коэффициентов взаимодиффузии имеют высокие значения.
4. Диэлектрическая релаксация и протонная проводимость твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 0,48$) исследована в широком интервале температур и относительной влажности. Установлено, что энергия активации протонной проводимости крайнего твердого раствора $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) \cdot 0,4H_2O$ составляет 30 КДж/моль, что меньше, чем у исходной полисурьмяной кислоты.
5. Впервые определено, что введение ионов ванадия оказывает влияние на изменение энергии связи протонов с $[BO_3]^-$ – октаэдрами ($B = V, Sb$), которые формируют каркас структуры. Твердые растворы $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0 < x \leq 0,48$) обладают большей величиной протонной проводимости по сравнению с полисурьмяной кислотой.

Практическая значимость исследования: крайний твердый раствор $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) \cdot 0,4H_2O$ обладает наибольшей величиной протонной

проводимости в широком интервале температур и относительной влажности. Данное соединение может быть рекомендовано в качестве неорганического компонента в композитных протонпроводящих мембранах, используемых в сенсорных устройствах и низкотемпературных топливных элементах.

Диссертационная работа представляет законченное научное исследование. Соискателю удалось достаточно успешно решить поставленные в работе задачи, однако по результатам работы имеются **рекомендации и замечания**:

1. При синтезе образцов использовали ванадат натрия, степень окисления ванадия в котором +5. Возможно ли самопроизвольное восстановление ванадия во время синтеза?
2. Автор приводит логичное объяснение стадийности термоллиза. Однако не ясно, почему в работе не до конца использованы возможности метода дифференциального термического анализа, описаны только качественные изменения кривых.
3. Из текста диссертации не ясно, приводит ли введение допанта (V^{+5}) к изменению дефектности соединений. Можно ли было оценить дефектность соединений по разности пикнометрической и рентгеновской плотностей?
4. В работе приведены зависимости электрического модуля от частоты для различных температур (Рис. 4.22), которые позволяют определить по максимумам времени релаксации. Однако автор не анализирует изменение времен релаксации от температуры.

Приведенные замечания не являются принципиальными и не снижают высокой оценки работы.

Результаты и выводы диссертационной работы достаточно апробированы: опубликованы 6 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ для публикации научных результатов, 17 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций.

Автореферат составлен в соответствии с требованиями ВАК РФ и в полной мере отражает содержание диссертации.

Можно заключить, что диссертация Коваленко Л.Ю. «Синтез и протонная проводимость твёрдых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ со структурой типа пирохлора» по актуальности решаемых задач, новизне, научной и практической значимости, объёму проведенных исследований, уровню их обсуждения соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела, по которой она представляется к защите.

Работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям 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, доктор химических наук (специальность 02.00.02 – аналитическая химия), заведующий кафедрой химии и химической технологии ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий"



Нифталиев Сабухи Илич-оглы

Адрес: 394036, Россия, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19.
Тел.: +7 (473) 255-38-87
e-mail: niftaliev@gmail.com

