«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ФГБУН Института химии
твердого тела УрО РАН
доктор химических наук
_____/М.В. Кузнецов/
«26» января 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Исследованию соединений $A_2B_2X_6X'$, кристаллизующихся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. Fd3m), посвящено большое число работ. Благодаря элементному разнообразию и различной степени упорядочения составов получены функциональные материалы, обладающие магнитными, фотокаталитическими, диэлектрическими, ион-проводящими, оптическими свойствами. Перспективным является использование таких составов в качестве компонентов протон-проводящих мембран в низкотемпературных топливных элементах.

Автор вполне обоснованно выбирает в качестве объекта изучения полисурьмяную кислоту (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ ($2<n<4$), где в позициях A находятся ионы H^+ и H_3O^+, а в позициях B – ионы Sb^{+5}, и ставит задачу повышения протонной проводимости ПСК не за счет варьирования дефектности остова структуры, а путем изменения взаимодействий в протон-гидратной подрешетке при изовалентном замещении ионов Sb^{+5} на ионы V^{+5}. Данный приём не нашел широкого освещения в литературе, что делает исследование значимым и *актуальным*.

К наиболее важным результатам диссертационной работы Коваленко Л.Ю., характеризующим ее *научную новизну*, можно отнести следующие:

- впервые синтезированы твердые растворы замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, формирующиеся в рамках структуры типа пирохлора при $0<x\leq0,48$. Предложена модель заполнения атомами кристаллографических позиций пирохлорной структуры ПСК (16d, 16c, 48f, 8b);
- показано, что введение ионов V^{+5} в ПСК приводит к уменьшению размера элементарной ячейки и радиуса каналов с гексагональными полостями. В синтезированных образцах фиксируется изменение структуры протон-гидратной подрешетки и появление неэквивалентных протонных группировок;
- при исследовании ионообменных характеристик в растворах гидроксида натрия установлена высокая подвижность протонов и ионов натрия в структуре полученных соединений. Найденные значения коэффициентов взаимодиффузии H^+/Na^+ имеют высокие значения;
- впервые проведены исследования диэлектрической релаксации и протонной проводимости твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ ($0<x\leq0,48$) в широком интервале температур и относительных влажностей. Энергия активации протонной проводимости для твердого раствора с максимальным содержанием ванадия, $(H_3O)Sb_{1,52}V_{0,48}O_5(OH) \cdot 0,4H_2O$, составила 30 КДж/моль, что почти в 2 раза ниже, чем у исходной ПСК (30 КДж/моль);
- введение ионов ванадия оказывает влияние на изменение энергии связи протонов с $[BO3]^-$ - октаэдрами (B = V, Sb), которые формируют каркас структуры. Твердые растворы обладают большей величиной протонной проводимости по сравнению с ПСК.

Практическая значимость работы заключается разработке условий получения твердых растворов замещения $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$, обладающих по сравнению с полисурьмяной кислотой большей величиной протонной

проводимости в широком интервале температур. Полученные соединения могут быть рекомендованы в качестве неорганического компонента в композитных протонпроводящих мембранах, используемых в сенсорных устройствах и низкотемпературных топливных элементах.

Оценка содержания диссертации, её завершенности:

Диссертационная работа Коваленко Л.Ю., выполненная в ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она изложена на 130 страницах, содержит 49 рисунков, 15 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части (описания объектов и методов исследования), двух глав, посвященных обсуждению результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 160 наименований.

Введение содержит такие разделы, как актуальность, научная новизна, практическая значимость, цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объёме диссертации.

Первая глава является литературным обзором, отражает современное состояние теории протонной проводимости. В ней описаны особенности водородной связи и основные механизмы протонной проводимости с акцентом на изучение вклада кооперативных процессов в проводимость твердых электролитов. Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора, описаны с учетом заданной проблемы: приведены литературные данные о транспорте ионов в пирохлорах. Автору довольно грамотно удалось систематизировать достаточно разрозненные сведения для разных составов. В заключение высказано предположение о возможности изовалентного допирования ПСК ионами V^{+5} и приведен прогноз возможных структурных изменений. Данное предположение позволило автору сформулировать задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит сведения об объектах и методах исследования. Достаточно подробно приведена методика синтеза твердых растворов состава $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$ путем соосаждения. Для определения количества V^{+5} в твердой фазе исследовали маточные растворы на остаточное содержание ионов V^{+5} (метод оксидиметрического титрования) и проводили РФЭС твердой фазы. Изоморфное соосаждение было доказано с помощью модели Хлопина В.Г. для процесса многократной перекристаллизации труднорастворимых осадков. Валентное состояние ионов V^{+5} и Sb^{+5} установлено методами NEXAFS и ЭПР. Фазовый состав контролировали методом РФА. Проведение полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) позволило установить расположение атомов твердых растворов по позициям структуры. Состав фаз (в том числе количество адсорбированной воды) уточняли методом термического анализа, а данные ИК-спектроскопии позволили установить, что в образцах содержатся молекулы H_2O, ионы OH^- и H_3O^+. Высокую подвижность протонов в образцах подтвердили методом ионного обмена в растворах гидроксида натрия. Для описания данных диэлектрической и импедансной спектроскопии автором использована микрогетерогенная модель.

Третья глава посвящена аттестации образцов твердых растворов $H_2Sb_{2-x}V_xO_6 \cdot nH_2O$: методом РФА установлено, что они кристаллизуются в рамках структуры типа пирохлора при $0<x\leq0{,}48$. Применение метода Ритвельда показало, что ионы V^{+5} замещают ионы Sb^{+5} и располагаются в 16c позициях структуры типа пирохлора, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки и размера гексагональных каналов. Неэквивалентность протонсодержащих группировок подтверждена методами термического анализа и ИК-спектроскопии. Красное смещение коллективных симметричных колебаний обусловлено удлинением расстояния O-H. Показано, что допирование ПСК ионами V^{+5} уменьшает

энергию взаимодействия протонов с ионами кислорода $[BO_3]^-$ - октаэдра, где B=V, Sb.

Четвертая глава посвящена изучению транспортных свойств твердых растворов. Установлено, что твердые растворы замещения обладают ионообменными свойствами. При замещении H^+/Na^+ ионообменная емкость состава с x=0.48 составляет 3,1 мг-экв/г, а коэффициент взаимодиффузии, определенный по модели Бойда, − $2{,}2\cdot10^{-13}$ $м^2/с$. Большие значения коэффициентов диффузии подтверждают высокую трансляционную подвижность протонов в твердых растворах $H_2Sb_{2-x}V_xO_6\cdot nH_2O$, $0<x\leq0{,}48$. Диэлектрические характеристики твердых растворов получены при различных температурах и влажностях среды, но наибольший интерес представляют данные при низких температурах. Автором приведена аппроксимация годографов импеданса при подобранных параметрах R, C, которая дает хорошее совпадение (в приближении микрогетерогенной модели). Показано, что с увеличением количества ионов ванадия в твердых растворах протонная проводимость растет. Для твёрдого раствора с x=0.48 протонная проводимость составила 66 мСм/м (25 ºC, RH = 58%). Автором предложен достаточно обоснованный механизм транспорта протонов в синтезированных соединениях с учетом литературных сведений и полученных в работе данных.

В *основных выводах*, которыми завершается работа, обобщены результаты диссертационного исследования.

Таким образом, 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» является *оригинальным и завершенным* научным исследованием.

Достоверность полученных результатов обеспечивается, главным образом, их воспроизводимостью, использованием широко апробированных методов исследования структуры и свойств твердофазных

неорганических соединений, а также тщательной обработкой полученных результатов, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физико-химическим моделям.

Вопросы и замечания по работе:

1. Почему при расчете теоретических рентгенограмм методом Ритвельда не учитывали 96g (96h) позиции структуры типа пирохлора?

2. Каковы экспериментальные доказательства полноты обмена ионов оксония на ионы натрия? Как изменяется ИК- спектр в Na-замещенных образцах по сравнению с исходной полисурьмяной кислотой?

3. Возможно ли, что уменьшение обменной емкости по ионам натрия с ростом содержания V^{5+}, рассчитанное по изменению pH равновесного раствора, обусловлено частичным растворением твердой фазы в сильно щелочных растворах?

4. В качестве замечания следует отметить, что в диссертационной работе отсутствуют выводы по отдельным главам, что в ряде случаев затрудняет оценку новизны проведенных исследований, в частности, по стадиям термолиза полисурьмяной кислоты?

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной на высоком научном уровне.

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., отвечает требованиям п. 9-10, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением № 842 Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 года, как научная квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований в области химии твердого тела решена актуальная задача, имеющая значение для развития научных и прикладных аспектов получения низкотемпературных протонных проводников с заданными транспортными свойствами, а ее автор, Коваленко Лилия Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Отзыв о диссертации Коваленко Л.Ю. составлен доктором химических наук Денисовой Т.А. Работа обсуждена, а отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре лаборатории квантовой спектроскопии квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук 15 января 2021 г., протокол № 1.

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
квантовой химии и спектроскопии
им. А.Л. Ивановского

Татьяна Александровна Денисова

Дата 20.01.2021

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.
Почтовый адрес: 620990, Екатеринбург, ул.Первомайская, д. 91.
Телефон: +7 (343) 374-52-19.
Адрес электронной почты: secretary@ihim.uran.ru

Подпись Денисовой Т.А. заверяю:
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, кхн Е.А. Богданова