

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Подгорбунского Анатолия Борисовича «Ионная проводимость кристаллических и аморфных фторидных соединений металлов IV и V групп», представленную в диссертационный совет Д 005.020.01 на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В настоящее время некоторые из фторидных соединений, у которых анионная проводимость превышает величины 10^{-4} – 10^{-3} См/см, рассматриваются как перспективные твердые электролиты, которые могут найти применение в различных электрохимических устройствах. Соединения на основе дифторидов олова и свинца, а также элементов с высокими координационными числами (Zr, Bi) могут образовывать многокомпонентные кристаллические и стеклообразные системы с высокими электрофизическими параметрами.

Диссертационная работа Подгорбунского А.Б. посвящена изучению фторсодержащих соединений с различной структурой с целью поиска высокопроводящих материалов, а также выделению способов и критериев улучшения электрофизических и термических свойств, в том числе с использованием гетерогенного допирования. В литературе достаточно подробно изучены нестехиометрические системы на основе дифторидов свинца и олова, однако информация о допировании суперионных соединений, образующихся в данном ряду (PbSnF_4 , $\text{K}[\text{Rb}]\text{Sn}_2\text{F}_5$) практически отсутствует.

Также в диссертационной работе соискателя приведены результаты исследования не менее важного класса соединений на основе фторида сурьмы(III) и висмутсодержащих стеклообразных твердых электролитов с различными стеклообразователями – MnNbOF_5 и ZrF_4 .

Результаты исследования структурных особенностей, электрофизических и термических свойств фторидных соединений металлов IV и V групп, проведенного Подгорбунским А.Б. свидетельствуют в пользу накопления фундаментальных знаний о фторпроводящих твердых электролитах, поэтому **актуальность** и значимость темы диссертационной работы соискателя не вызывает сомнений.

Материал диссертации изложен на 132 страницах машинописного текста, содержит вводную часть, пять глав, выводы, список сокращений и обозначений, а также список литературы. Работа хорошо иллюстрирована и логически выстроена.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, её научная новизна и практическая ценность, изложены основные защищаемые положения.

В первой главе приводится обзор теоретических и практических аспектов, связанных с синтезом, исследованием свойств и практическим применением ионопроводящих соединений; описаны способы моделирования механизмов проводимости в твердых электролитах. Подробно рассмотрены олово- и/или свинецсодержащие фторидные соединения, стеклообразные фторидные твердые электролиты: описаны особенности синтеза и транспортных свойств (механизма ионной проводимости).

Вторая глава посвящена краткому изложению методов исследования, использованных в диссертационной работе (импедансная, ЯМР-спектроскопия, РФА, ДТА анализ, ИК-, КР-спектроскопия). В главе приведены параметры и условия получения электрофизических данных с помощью метода импедансной спектроскопии, способы подготовки образцов и обработки экспериментальных данных для получения зависимостей, характеризующих исследуемые классы соединений.

В третьей главе приведены результаты исследования влияния фторидов щелочных металлов в системе $\text{SnF}_2\text{-MF}$ на термические и

ионопроводящие свойства, а также на образование высокопроводящих суперионных фаз смешанных фторидов. Во второй части главы описаны проводящие свойства фторидных соединений фторантимонатов калия–цезия и калия–аммония, а также приведены данные о подвижности образцов в системе фторантимонатов калия–цезия. Результаты измерений сведены в таблицы, дается обоснование поведения проводимости соединений в зависимости от внешних условий (температура, частота сигнала) и соотношения компонентов.

Четвертая глава подробно описывает ионопроводящие свойства стеклообразных систем $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) в температурном диапазоне от комнатной до ~ 520 К. Выделены образцы с наибольшей проводимостью, рассчитаны энергии активации переноса заряда. В главе показано, что увеличение концентрации BiF_3 в трехкомпонентной системе $20\text{MnNbOF}_5\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$ увеличивает ее электропроводность. Представлены результаты анализа подвижности ионов F^- , проведенные методом ЯМР для стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$. Установлено, что для висмутфторцирконатных стекол удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона в ряду $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$.

В пятой главе представлен сравнительный анализ ионопроводящих свойств и структурных особенностей твердых электролитов, содержащих суперионные фазы KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , а также PbSnF_4 . Показано, что в системе $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$) определены оптимальный компонент внедрения (LiF) и его концентрация (10 мол.%), позволившие повысить электропроводность исходного соединения PbSnF_4 в широком диапазоне температур. Также увеличение проводящих свойств зафиксировано для системы $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--LiF}$ в сравнении с индивидуальным соединением KSn_2F_5 . Электропроводность ТЭЛ на основе тетрафторстанната свинца(II) и легированного фторидами натрия и лития выше, чем электропроводность пентафтордистаннатов(II) (до 400 К). Вместе с тем, показано, что

проводимость соединения RbSn_2F_5 достигает значительной величины $\sim 10^{-1}$ См/см. Автор обосновывает изменения характера проводимости исследованных систем в зависимости от концентрации варьируемых компонентов и внешних факторов. В случае $\text{PbSnF}_4\text{--LiF}$ отмечено наличие возможных диффузионных ограничений при добавлении более 10 % LiF; данные ЯМР-спектроскопии указывают на возможное участие катионов лития в переносе заряда.

К основным результатам диссертационной работы, имеющим научную и практическую значимость, можно отнести следующее:

- Разработаны модельные представления о механизме ионопереноса во фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии.
- Впервые установлены закономерности изменения проводимости с изменением частоты тестового сигнала для ряда фторидных поликристаллических соединений переменного состава, а также стеклообразных оксифторниобатных и фторцирконатных систем.
- На основании сопоставления результатов исследования электропроводности и структуры соединений в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) выявлено увеличение проводимости, обусловленное образованием высокопроводящих фаз KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 .
- Показано, что в системе на основе фтороантимоната сурьмы(III) в температурном диапазоне 428–443 К реализуются фазовые переходы в суперионное состояние с увеличением проводимости на четыре порядка по сравнению с исходным соединением без температурной обработки.
- Установлен характер влияния фторидов щелочных металлов на ионопроводящие свойства тетрафторстаннта свинца PbSnF_4 . Впервые определена оптимальная концентрация фторида лития, обуславливающая увеличение проводимости (10^{-3} См/см при комнатной температуре) по сравнению с исходным соединением PbSnF_4 .

- Установлена взаимосвязь состава новых оксифторниобатных стекол с величиной ионной проводимости. Впервые определено оптимальное соотношение компонентов для системы $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$, при котором достигнута электропроводность порядка 10^{-3} См/см при ~ 500 К. Для висмутфторцирконатных стекол удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона в ряду Li, Na, K, Cs.

Диссертационная работа А.Б. Подгорбунского не лишена некоторых **недостатков**:

1. На импедансном спектре соединения $\text{K}_{0,92}\text{Cs}_{0,08}\text{SbF}_4$ (Рис. 3.6 на стр. 66) не приведен спектр, рассчитанный по эквивалентной электрической схеме, а так же сама схема. Нет объяснения, с чем связаны трудности моделирования спектров для данной системы.

2. На экспериментальных графиках не указаны интервалы ошибок. Кроме того, в Гл. 2 «Материалы и методы эксперимента» отсутствует оценка приборной погрешности для метода импедансной спектроскопии.

3. На температурных зависимостях проводимости поликристаллических образцов (Гл. 3) приводятся участки, соответствующие нагреву и охлаждению (например, Рис. 3.2, 3.3 на стр. 58), тогда как подобные зависимости для стекол, приведенные в Гл. 4 (например, Рис. 4.3 на стр. 82), имеют только один участок без указания пути изменения температуры.

4. В тексте диссертации часто упоминается о методе термического анализа (ДТА), однако, указанные в таблицах данные о температурах фазовых переходов не подтверждаются ни одной дериватограммой.

5. Во введении к работе указывается, что цитируемая литература насчитывает 222 наименования, однако в списке значится 223 работы.

6. В главе 4, посвященной исследованию ионной проводимости стеклообразных систем $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-MF}$, на рисунке 4.3 неверно указан состав исследуемых стекол $\underline{\text{Mg}}\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ (следует $\underline{\text{Mn}}\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$... и т.д.).

Однако отмеченные выше недостатки не являются принципиальными, не снижают ценность научной работы и не оспаривают ее достоверность, учитывая объем полученных экспериментальных сведений по измерению электрических параметров и моделированию импедансных спектров методом электрических эквивалентных схем, а также данных термического, рентгенофазового, структурного анализов.

Диссертация оформлена в соответствии с требованием ВАК и написана хорошим научным языком. Основное содержание диссертации опубликовано в научных журналах, входящих в Перечень ВАК. Работа прошла серьезную апробацию, ее результаты обсуждались на международных, российских и региональных конференциях и симпозиумах. Представленный автореферат достаточно полно и точно отражает содержание диссертации.

Считаю, что работа диссертанта достаточно логично выстроена, подобран взаимодополняющий комплекс методов изучения структуры, электрофизических и термических свойств веществ, что определило **достоверность** полученных результатов. Особенностью диссертационного исследования можно считать разнообразие соединений, связанное, в первую очередь, со структурой (кристаллические и стеклообразные многокомпонентные системы). Автором проведена хорошая работа над литературным обзором, что позволило ему обосновать необходимость объединения на первый взгляд совершенно различных по своей структуре веществ в рамках одного исследования. Значимым научным результатом можно считать выявление наиболее перспективных фторпроводящих материалов с высокими электрофизическими характеристиками. Представленные данные обладают также и практической ценностью, поскольку разработка компонентов новых энергоёмких электрохимических устройств требует поиска новых материалов и подходов.

Новизна результатов не вызывает сомнений и подтверждается публикациями диссертанта. По материалам диссертации опубликованы 6 статей в рецензируемых научных изданиях (журналы «Электрохимия»,

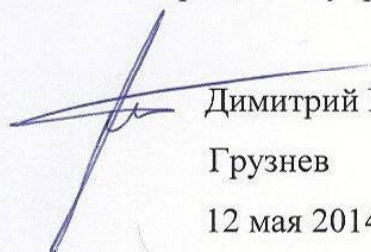
«Журнал Структурной химии», «Журнал неорганической химии», «Physics procedia»), входящих в Перечень ВАК РФ, а также 8 материалов конференций.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Подгорбунского А.Б. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, а ее автор – Подгорбунский Анатолий Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН (ИАПУ ДВО РАН)

д. ф.-м. н.



Димитрий Вячеславович

Грузнев

12 мая 2014 г.

почтовый адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, дом 5.

тел.: (423) 231-06-96

e-mail: gruznev@iacp.dvo.ru

Ученый секретарь ИАПУ ДВО РАН

к.т.н.

