

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Подгорбунского Анатолия Борисовича «Ионная проводимость кристаллических и аморфных фторидных соединений металлов IV и V групп», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Исследователи всего мира в настоящее время уделяют пристальное внимание ионопроводящим (по катионам и анионам) твердым электролитам (ТЭЛ) из-за высокой их востребованности в современных инновационных технологиях (информационных, энергосберегающих, электронно-вычислительных и других). Они находят широкое практическое применение в электрохимических устройствах различного назначения: автономных топливных элементах, батарейках, газоанализаторах, датчиках, сенсорах в измерительных системах, накопителях и преобразователях энергии, опто-электронной и вычислительной технике. Вместе с тем, изучение механизма переноса тока «тяжелыми», по сравнению с электронами, материальными частицами в твердом теле является фундаментальной научной задачей, представляющей собой самостоятельную естественнонаучную ценность, как возможность рассмотреть, оценить и понять природу проводимости на широком и очень разнообразном по химической и структурной природе классе ионных проводников.

Автор взял на себя труд комплексно исследовать экспериментальными электрохимическими (импедансометрия), физико-химическими (измерение электропроводности, подвижности, коэффициентов диффузии, ДТА,), физическими (ИК-инфракрасная спектроскопия, КР- спектроскопия, ЯМР, КМР, РФА), и химико-аналитическими (синтез, НАА-нейтронно-активационный и др.) методами ионную проводимость по анионам фтора индивидуальных и двойных фторидных соединений, а также сложных многокомпонентных систем, содержащих оксифторниобаты марганца, фториды щелочных, щелочноземельных и поливалентных металлов: PbSnF_4 , BaSnF_4 , MSn_2F_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-MF}$, ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), а также ТЭЛ на основе фторантимонатов KF-M'F-SbF_3 ($M' = \text{Cs}, \text{NH}_4$). Продуманным системным выбором объектов диссертант ставил две основные задачи - установить закономерности изменения проводимости в зависимости от химического состава и природы межчастичного взаимодействия или точнее внутренней структуры твердой фазы по мере ее последовательной трансформации от классического кристаллического состояния, аморфного, стеклообразного, гомогенных и гетерогенных растворов в системах.

Фторидные ТЭЛ обладают рядом преимуществ по сравнению с катионными: малый размер ионного радиуса F^- благоприятно сказывается на подвижности носителей заряда и обеспечивает высокие транспортные характеристики супериоников на их основе; электроотрицательность анионов фтора наибольшая среди анионов и это увеличивает эдс электрохимических ячеек между электродами, а следовательно, съём электричества в устройствах. При создании твердотельных химических сенсоров на фтор и источников тока с рассматриваемыми ТЭЛ актуальной проблемой остается поиск перспективных индифферентных материалов в том числе для фторпроводящих электродов. Сочетание малых величин электронной составляющей, а также высоких проводимостей при достаточно низких температурах (интервал 300 – 470 К) они становятся в ряд лучших анионпроводящих ТЭЛ в настоящее время.

Системным фундаментальным исследованиям такого плана в литературе уделено не так много внимания, как это следует из подробного критического анализа литературы по тематике диссертации. Поэтому считаю, что экспериментальная и теоретическая работа диссертанта, направленная на накопление новых количественных данных по фторанионной проводимости, их изменения от температуры, химического состава,

строения твердой фазы и определение оптимальных условий синтеза супериоников является актуальной, имеет большое прикладное значение и отвечает требованию получения новых знаний.

Актуальность темы диссертации определяется также необходимостью поиска новых высокопроводящих (суперионных) фторидных соединений с целью получения перспективных функциональных материалов, применяемых в высокотехнологичных областях промышленности, в том числе в качестве компонентов источников тока и других электрохимических устройствах.

Диссертация А.Б. Подгорбунского состоит из введения, пяти глав, выводов, списков сокращений и обозначений, а также литературы. Работа содержит 132 страницы машинописного текста, 11 таблиц, 30 иллюстраций и списка литературы, содержащего 223 наименования.

В литературном обзоре изложены особенности строения твердых электролитов, существующие представления о механизмах ионного переноса в них и общепринятые положения по моделированию. Кратко представлены способы синтеза и экспериментальные методы исследования различных ионопроводящих материалов. Основное внимание в этой главе уделено обсуждению современных экспериментальных измерений и сведений, относящихся к фторпроводящим твердым электролитам, их классификации с точки зрения взаимосвязи проводимости и структуры ТЭЛ. Особо детально автор рассмотрел фторидные соединения со структурой, близкой к флюоритовой, а также аморфные и стеклообразные состояния твердых фторпроводящих систем.

Автор справедливо обращает внимание на то, что свойства и наблюдаемые явления и процессы в ионопроводящих веществах, можно правильно изложить только используя различные методы исследования структуры вещества, динамики ионпереноса в объеме материала и на границе электрод–твердый электролит, так как они реально осуществляются на стыке наук, а поэтому и описывать их следует, применяя экспериментальные измерения, присущие им.

Следует отметить, высокий уровень обсуждения и анализа литературных сведений, свидетельствующих о широком охвате работ близких интересам автора и глубоком понимании им предмета и проблематики исследования.

Во второй главе достаточно детально представлены: методы синтеза объектов и систем, их идентификация и анализ; приборы и экспериментальные процедуры измерения и методы исследования структуры (РФА, ИК-, КР-спектроскопия) объектов; изучение термических и ионопроводящих свойств объектов исследования (ДСК, импедансная и ЯМР-спектроскопия, КМР). Приведено краткое описание комплекса по исследованию электрохимических процессов на границе раздела электрод|твердый электролит методами импедансной спектроскопии.

Здесь необходимо отметить, что синтез фторидных соединений и экспериментальная работа с ними трудоемка и требует высокого искусства экспериментатора; еще хочу отметить, что было большое внимание уделено подготовке и чистоте реагентов и их метрологическим характеристикам.

Третья глава посвящена результатам измерений ионной проводимости, ионной подвижности и физико-химических свойств в системах $x\text{SnF}_2-(1-x)\text{MF}$, (где MF - CsF, KF, RbF, LiF, NaF, для значений $x=0.05; 0.07$ и 0.10); $\text{KF-CsF-SbF}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KF-}[\text{CsF-NH}_4]\text{F-SbF}_3\text{-H}_2\text{O}$ при различных соотношениях и $[\text{K}]/[\text{Cs}]$ и/или $[\text{K}](\text{или}[\text{Cs}]/[\text{NH}_4])$.

Установлено образование высокопроводящих суперионных фаз смешанных фторидов CsSn_2F_5 , KSn_2F_5 , NaSn_2F_5 , а также вероятное наличие фазы RbSn_2F_5 и положительное влияние фторидов CsF, KF, RbF, LiF, NaF на проводимость рассматриваемой системы в широком диапазоне температур. Также, в данной главе представлены результаты исследования ионной проводимости фторидных соединений

фторантимонатов калия–цезия и калия–аммония, которые указывают на преимущество системы $K_{(1-x)}Cs_xSbF_4$ в связи с более высокими значениями ионной проводимости.

Из Аррениусовских зависимостей $\lg\sigma - 10^3/T$ (прямолинейных участков) рассчитаны энергии активации процессов переноса анионов фтора, E_a , и предэкспоненциального множителя, A (σ_0), а по точкам изменения хода температурной зависимости определены фазовые переходы в системах. Эти вычисления представлены в таблицах.

В качестве основных выводов можно сделать три: первый - энергии активации процессов переноса анионов фтора в твердой фазе имеют малые значения, что подтверждает высокую проводимость изучаемых фторсодержащих систем (и некоторых соединений). Второй - практически для всех систем найдены наилучшие композиции, увеличивающие проводимость, в ряде случаев превосходящие по значениям проводимости известных лучших представителей индивидуальных соединений. Третий – линейные участки проводимостей при нагреве и охлаждении не совпадают: охлаждение значительно снижает величины проводимости систем, но увеличивает проводимость систем при повторном нагреве, происходит нечто, похожее на «закачивание» системы и сохранение, но не в полном объеме остатков высокотемпературной составляющей фазы обладающей более высокой проводимостью.

Температуры фазовых переходов автором определены экспериментально с использованием измерений на приборах ДТА, ЯМР (на изотопе ^{19}F), ЯКР, РФА и импедансной спектроскопии.

В четвертой главе диссертант подробно излагает результаты определений ионной проводимости на границе раздела фаз электрод|твердый электрод, методом импедансной спектроскопии оксифторниобатных и фторцирконатных стекол $MnNbOF_5-BaF_2-BiF_3$ и ZrF_4-BiF_3-MF , ($M = Li, Na, K, Cs$) различного состава.

Зависимость ионной проводимости оксифторниобатных стекол различных составов, определенная из этих измерений и представленная в координатах Боде имеет типичный для большинства разупорядоченных систем вид – появление в средне частотной области плато.

Автором путем логичных рассуждений приходит к выводу о благоприятном влиянии большего содержания в системе BiF_3 по сравнению с концентрацией BaF_2 .

Вычислены и другие характеристики ионной проводимости: энергии активации, значения проводимости в указанных температурных интервалах для всех составов и оптимальные условия самых высоких значений ионной проводимости. Далее автор детально описывает изменения строения стекол методами ИК- и КР-спектроскопии и ЯМР, полагая, что высокая проводимость этих стекол обеспечивается существованием высококоординированных полиэдров $BiF_n^{(n-3)-}$, где n меняется от 6 до 9 в твердых электролитах, а структура стекол включает «цепочки из различных полиэдров $(NbOF)_6^-$, которые связаны между собой фтормарганцевыми полиэдрами, так и фрагменты трехмерной сетки из разных группировок висмута».

Используя экспериментальные методы измерения и подходы к расшифровке полученных результатов, приведенные в выше указанных четырех абзацах, диссертантом рассмотрена ситуация и в случае фторцирконатных стекол ZrF_4-BiF_3-MF , ($M = Li, Na, K, Cs$) различного состава.

Из импедансных измерений определены все параметры, характеризующие ионную проводимость, и они сопоставлены с рассчитанными по эквивалентной электрической схеме в зависимости от температуры. Автору удалось показать, что с ростом температуры, приводящим к повышению значений собственной проводимости электролита, для согласования расчетных и экспериментальных измерений возникает необходимость изменения электрической эквивалентной схемы, моделирующей электрохимический процесс, и включить в рассмотрение сопротивление переноса заряда. Дальнейшее

увеличение температуры приводит и к заметным затруднениям в диффузионном слое на границе электрод | электролит.

При температуре выше 455 К происходит изменение наклона аррениусовской прямой, свидетельствующей об изменении механизма переноса тока, а следовательно о некоторой трансформации структуры твердого электролита.

Проводимость заметно повышается в зависимости от увеличения размера катиона щелочного металла. Однако последовательность возрастания не соблюдается в случае катионов Na^+ и Li^+ . Это обстоятельство автор объясняет тем, что в переносе тока в литийсодержащем электролите принимают участие наряду с анионами фтора и катионы Li^+ вследствие его малых размеров. Эти данные подтверждаются и измерениями ЯМР образцов литийсодержащего электролита с изотопом ^{19}F .

В пятой главе диссертации выполнен сравнительный анализ на основе полученных автором оригинальных данных по ионной проводимости твердых электролитов методами импедансной спектроскопии и рентгенфазового анализа приготовленных сложных систем $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$), и литературных сведений о проводимости суперионных фаз: KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , PbSnF_4 , BaSnF_4 и SrSnF_4 .

Было установлено, что электропроводность ТЭЛ на основе чистого PbSnF_4 , легированного фторидами щелочных металлов натрия и лития выше, чем электропроводность пентафтордистаннатов и дистаннатов свинца, бария и стронция до 400 К. Интересный результат был получен для супериоников системы $(1-x)\text{PbSnF}_4 - x\text{LiF}$. Оказалось, что ионная проводимость наиболее высокая, когда мольная доля LiF составляет величину ~ 10.0 мол. %. При большей или меньшей концентрации фторида лития ионная проводимость системы снижается.

Добавление в систему фторидов щелочных металлов приводит к появлению фазовых переходов и линейные участки аррениусовских изменяют наклон, температуры фазовых переходов зависят от природы щелочного металла.

Результаты исследований диссертанта и имеющиеся в литературе сведения дают достаточно весомое право утверждать о сложной слоистой структуре этих супериоников: происходит чередование двумерных слоев, поочередно заполняемых одинаковыми в каждой плоскости катионными составляющими.

Наиболее важные полученные результаты, на мой взгляд, следующие.

Диссертантом выполнен огромный объем экспериментальных измерений на современном оборудовании с использованием различных методов исследования: химических, электрохимических, физико-химических, физических с большим количеством объектов, которые, как следует из текста диссертации, синтезированы, во-первых, квалифицированными специалистами, во-вторых, много лет работающими с подобными соединениями, т.е., они практически аттестованы.

Надежность и достоверность экспериментальных результатов не вызывают сомнения, о чем свидетельствуют и тщательная математическая обработка измерений, подтвержденных различными независимыми методами, достаточно отработанными и проверенными, в основном, согласующимися с литературными данными.

Теоретическая обработка данных осуществлена на уровне современных представлений и знаний проблематики, их обсуждение и интерпретация выполнены полно интересно и творчески.

Чувствуется, что диссертант весьма хорошо и детально ориентируется во всех экспериментальных методах исследования, трактовке и анализе полученных результатов и их представлении.

Содержательно, интересно и сконцентрировано, выполнен литературный обзор. Он, действительно, является критическим, продуманным, составлен как бы и в общем, пригодным для всех типов твердых электролитов,

Многие моменты в приведенном анализе диссертационной работы и с точки зрения экспериментальных измерений и современной трактовки их результатов выполнены автором впервые и несомненно являются достоинством выполненного исследования, а также весомым вкладом в физическую химию фторсодержащих твердых электролитов с высокой проводимостью при относительно низких температурах, что очень важно.

Многочисленные количественные данные по удельной проводимости фторсодержащих твердых электролитов, энергии активации процессов переноса тока, подвижности ионов и коэффициенты диффузии представляют систематизированный справочный материал, и являются научным вкладом и пополняют наши знания.

Найденные твердые электролиты с высокой проводимостью $(1-x)\text{PbSnF}_4 - x\text{MF}$, особенно, $(1-x)\text{PbSnF}_4 - x\text{LiF}$, а также ряд составов стекол $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$, ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) представляют значительный практический интерес для многих отраслей современной науки и техники.

Автором синтезированы много составов твердых электролитов, имеющих очень высокие удельные электропроводности, значительно большие, чем известные из этого же класса соединений. Поэтому в диссертации накоплен материал для оформления патентов или изобретений и на способы синтеза, и на сами соединения.

После внимательного прочтения и анализа диссертации у меня, как официального оппонента, возникли следующие вопросы.

1. Практически для многих исследованных твердых фторидных электролитов автором установлено явление, связанное с необратимостью величин проводимости при их нагреве и охлаждении. Их термическая нестабильность может поставить под сомнение их использование для практических целей. Как поведет себя твердый электролит при последующих циклах нагрев-охлаждение? Произойдет ли термическая стабилизация? Динамика ее стабилизации.

2. В таблицах № 3.1 и №3.3, стр. 65, и иногда в тексте диссертации возникает вопрос, а что понимает автор под символами, x , например, во втором столбце и молекулярных формулах соединений, шестой столбец: молярная доля или что? Что означает, « x в растворе» и, x , в ТЭЛ?

3. Не является ли некоторым недостатком, что во фторидных электролитах, противоположным аниону фтора ионом, как правило, являются электроположительные катионы (они в большей концентрации, чем щелочные или щелочноземельные металлы). Это обстоятельство будет несколько снижать величину эдс, генерируемую, например, в топливном элементе?

4. На стр. 64 диссертации автор приводит дериватограмму соединения KSbF_4 . Почему температуры эндотермических процессов, указанные в тексте диссертации не совпадают с представленными на дериватограмме? Следовало бы их приводить в одной шкале.

5. В текстах диссертации и автореферата имеются неудачные выражения, не искажающие смысла, но не точные.

5.1. В тексте диссертации, стр. 52, и автореферате читаем «...использовали углеродную электропроводную краску». Более подходящим было бы выражение «...токоподводящий слой...» или, «...электрод...».

5.2. В выводах диссертации и автореферате читаем вместо «...влияние концентрации различных допирующих элементов в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ », следовало бы писать «...влияние концентрации фторидов щелочных металлов в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ».

5.3. На стр. 103 при сопоставлении значений проводимостей различных образцов $0,90\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--}0,10\text{LiF}$ и KSn_2F_5 вместо читаем «...по сравнению с чистым KSn_2F_5 »; корректнее было бы «...по сравнению с индивидуальным KSn_2F_5 ».

5.4. При обсуждении вопросов, связанных с изменением величин удельной проводимости в цикле нагрев-охлаждение, и их сопоставлении по отношению к друг

другу диссертант пишет фразу «...по сравнению с исходным.». Под словом «...исходным» автор имеет в виду слово «соединение». А это не точно.

Более мелкие замечания, касающиеся описок, ошибок пропусков знаков препинания не привожу, их очень мало.

Текст диссертации тщательно выверен, легко читается и воспринимается; язык краток, емко и лаконичен. Работа технически оформлена хорошо.

Указанные замечания и недостатки не ставят под сомнение качество и основное содержание выполненной работы, ценность полученных результатов и выводов, и скорее являются пожеланиями и попыткой вызвать дискуссионное обсуждение.

Автором выполнен большой объем трудных в экспериментальном отношении оригинальных измерений, получен систематизированный и тщательно проанализированный массив количественных термодинамических, кинетических и структурных характеристик сложных двойных оксидов, представляющих надежный справочный материал, из которых одновременно следуют новые технологические приемы синтеза большого количества фторидных соединений и сложных систем. Работа несомненно является вкладом в исследования среднетемпературных твердых фторпроводящих электролитов и физическую химию.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, содержит новые научные результаты и положения, имеющие важное практическое значение.

Диссертация обладает внутренним идейным единством; ее оформление соответствует требованиям, устанавливаемым Министерством образования и науки Российской Федерации.

Работа получила поддержку грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-03-00114-а), грантов ДВО РАН (№ 12-I-П8-16, № 10-III-B-04-070, № 12-III-B-04-055), а также в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

Основные материалы работы прошли апробацию на научных сессиях ИХ ДВО РАН, а также в форме устных и стендовых докладов, представленных на различных всероссийских, региональных и международных конференциях в период 2009–2013 гг.: 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials (Italy, 2013), XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием, Екатеринбург, 2013), Вторая азиатская школа-конференция по физике и технологии наноструктурированных материалов (Владивосток, 2013), XII межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO–NANOMAT) (Vladivostok, 2011), VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010), 5-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, 8 тезисов конференций.

Автореферат диссертации отражает ее основное содержание.

Диссертация отвечает критериям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата наук, соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842)», а ее автор, Подгорбунский Анатолий Борисович несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:
главный научный
сотрудник ИВТЭ УрО РАН,
д.х.н., профессор

В. Яковлев
Владимир Яковлевич Кудяков

Подпись официального оппонента
Кудякова В.Я. заверяю
ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН
к.х.н.



А.О. Кодинцева
06.05.2014 г.

почтовый адрес: 620990 г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
e-mail: v.kudyaakov@ihite.uran.ru