

## «УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института химии твердого тела и  
механохимии Сибирского отделения  
Российской академии наук  
академик РАН Н.З. Ляхов



«12» мая 2014 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН на диссертационную работу Подгорбунского Анатолия Борисовича «Ионная проводимость кристаллических и аморфных фторидных соединений металлов IV и V групп», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа А.Б. Подгорбунского выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук.

На современном этапе развития высокотехнологичных областей науки (радиоэлектроника, микроэлектроника, энергетика) актуальной тенденцией является возрастание степени интеграции и миниатюризации аппаратуры, расширение функциональных возможностей и характеристик разрабатываемых приборов. В этой связи, суперионные проводники способны сыграть решающую роль при создании полностью твердотельных устройств на новых физических принципах. В диссертации А.Б. Подгорбунского исследован широкий спектр фторидных систем, включая поликристаллические олово- и свинецсодержащие соединения, фторантимонаты калия–цезия, калия–аммония, стеклообразные висмут содержащие фторидные системы с различным стеклообразователем:  $MnNbOF_5-BiF_3-BaF_2$  и  $ZrF_4-BiF_3-MF$  ( $M = Li, Na, K, Cs$ ). Исследованию систем на основе дифторидов олова и свинца посвящено довольно много работ. Однако влияние металлов первой группы на электрофизические свойства в таких высокопроводящих соединениях, как пентафтордистаннаты (в частности, калия) и тетрафторстаннат свинца исследовано весьма слабо. Также в последние годы появился значительный интерес к исследованию соединений сурьмы(III) со смешанной катионной подрешеткой с целью поиска среди них соединений с высокой ионной проводимостью, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы.



Отдельного внимания заслуживает класс фторидных стекол. Внимание исследователей привлекают поиск новых составов многокомпонентных фторсодержащих стекол и изучение их свойств, в том числе систем, содержащих одновременно фтор и кислород: В практическом плане эти стекла интересны как материалы, пропускающие излучение в ультрафиолетовой области, и как объекты для получения новых лазерных и магнитооптических материалов.

**Новизна** диссертационной работы А.Б. Подгорбунского определяется следующими основными результатами:

– Впервые для твердых растворов на основе тетрафторстанната свинца установлена оптимальная концентрация допирующего металла – фторида лития, обуславливающая увеличение проводимости (более чем  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре) по сравнению с исходным соединением  $\text{PbSnF}_4$ . В указанной системе  $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) установлена закономерность влияния фторидов металлов первой группы на электропроводящие свойства и диффузию подвижных носителей заряда.

– Показано, что в системе на основе фтороантимоната сурьмы(III) в процессе нагрева реализуются фазовые переходы в суперионное состояние с увеличением проводимости на четыре порядка по сравнению с исходным соединением.

— Впервые установлено, что для висмутфторцирконатных стекол состава  $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ . Установлена взаимосвязь состава оксифторниобатных стекол  $20\text{MnNbOF}_5\text{-}x\text{BaF}_2\text{-}y\text{BiF}_3$  с величиной ионной проводимости. Произведена оценка влияния состава на термические и электрофизические свойства, а также на динамику подвижных носителей заряда.

**Достоверность** представленных результатов определяется воспроизводимостью результатов и применением широкого перечня взаимодополняющих методов исследования, таких как метод электрохимического импеданса и ЯМР-, ИК-, КР-спектроскопии, рентгенофазовый и термический анализ.

Диссертация построена в классическом стиле и состоит из введения, пяти глав (в том числе литературный обзор), выводов, списка сокращений и обозначений, а также списка литературы. Во введении представлено описание тематики представленной работы, ее актуальность, сформулированы цель, задачи, научная новизна, приведены положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена обзору современного состояния исследований ионопроводящих материалов. Приведены сведения, касающиеся строения, ионной проводимости, моделирования механизмов ионопереноса в материалах с различной структурой. Стоит отметить последовательность в описании объектов исследования: рассматриваются



общие вопросы, связанные с суперионным состоянием вещества, методов, регистрирующих эти состояния, а также конкретные системы фторидных твердых электролитов, в том числе стеклообразного типа. В литобзоре отмечена необходимость поиска новых высокопроводящих материалов, в том числе в ряду фторсодержащих систем в связи с актуальной задачей разработки компактных и безопасных электрохимических устройств твердотельного типа.

Во **второй главе** перечислены рассматриваемые в работе системы соединений, представлены использующиеся в работе методы исследования термических и ионопроводящих свойств (ДСК, импедансная и ЯМР-спектроскопия), а также методы изучения структуры (ИК-, КР-спектроскопия) и фазового состава (РФА). Приведено описание установки по исследованию электрофизических свойств твердых электролитов.

**Третья глава** посвящена исследованию влияния фторидов щелочных металлов в системе  $\text{SnF}_2\text{-MF}$  на термические и ионопроводящие свойства, а также на образование высокопроводящих фаз смешанных фторидов. Показано положительное влияние фторидов щелочных металлов на проводимость поликристаллических образцов в системе  $\text{SnF}_2\text{-MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$ ) для широкого диапазона температур, обусловленное наличием высокопроводящих фаз пентафтордистантатов. В данной главе представлены результаты исследования ионной проводимости фторидных соединений фторантимонатов калия-цезия и калия-аммония, которые указывают на преимущество системы  $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$  в связи с более значительным повышением общей электропроводности системы по сравнению с образцами  $\text{K}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ . В указанных системах фторантимонатов в процессе нагрева реализуются фазовые переходы в суперионное состояние с повышенной величиной проводимости. После охлаждения величина собственной проводимости образцов  $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$  увеличивается более чем на 6 порядков, а для образцов, полученных в системе  $\text{K}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$  происходит увеличение  $\sigma$  более чем на 2 порядка.

**Четвертая глава.** Представлены результаты исследования ионной проводимости в стеклообразных системах  $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$  и  $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-MF}$ . Показано, что увеличение концентрации  $\text{BiF}_3$  в трехкомпонентной системе  $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$  приводит к росту общей электропроводности во всем исследованном диапазоне температур и благоприятно сказывается на ионном транспорте. Определен оптимальный состав стекла  $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$ ,  $x = 40$ ,  $y = 40$  с максимальным значением проводимости  $\sim 10^{-3}$  См/см. Проведен сравнительный анализ влияния фторидов металлов ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) на проводимость и ионную подвижность для стекол  $45\text{ZrF}_4\text{-35BiF}_3\text{-20MF}$ , выявлены образцы с наибольшей проводимостью, рассчитаны энергии активации переноса заряда. Показано, что для висмутфторцирконатных стекол удельная проводимость



увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона в ряду Li, Na, K, Cs.

В пятой главе проведен сравнительный анализ ионной проводимости суперионных фаз  $\text{KSn}_2\text{F}_5$ ,  $\text{RbSn}_2\text{F}_5$ ,  $\text{PbSnF}_4$  и твердых электролитов на их основе. Сравнение электропроводности ТЭЛ на основе индивидуального  $\text{PbSnF}_4$  и легированного фторидами натрия и лития выше, чем электропроводность пентафтордистаннатов(II) (до 400 К). В поликристаллической системе  $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$ ) определены оптимальный компонент внедрения (фторид лития) и его концентрация (10 мол.%), позволившие повысить электропроводность индивидуального соединения  $\text{PbSnF}_4$  в широком диапазоне температур. Указаны возможные причины ухудшения электропроводящих свойств при допировании  $\text{PbSnF}_4$  более, чем 15 % фторида лития. Подобный результат зафиксирован и для системы  $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-LiF}$ , однако без данных ЯМР. Изменение характера проводимости исследованных систем зависит от концентрации варьируемых компонентов и внешних факторов (изменение температуры, частоты подаваемого сигнала).

Автором проанализирован значительный объем литературы в количестве 223 наименований.

#### **Замечания по работе:**

1. Первый вывод диссертации сформулирован недостаточно конкретно.

2. Судя по представленным в работе данным (см. рентгенограммы на рис. 3.4 и табл. 3.1 и 5.1) системы  $\text{SnF}_2\text{-MF}$  и  $\text{KSbF}_4\text{-CsSbF}_4$  и  $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$  не являются однофазными, т.е. являются композитами. Этот факт существенно усложняет интерпретацию как импедансных спектров, так и механизма увеличения проводимости. В этом случае необходимо учитывать роль морфологии образца, а также влияние межзеренных и межфазных границ. Кроме того, судя по данным, приведенным в Табл. 5.1., при синтезе в системе образуется металлический свинец, что тоже очень странно.

3. При введении добавок в кристаллическую решетку в ней образуются дефекты, при этом механизм образования дефектов может быть описан квазихимическими реакциями, учитывающими компенсацию заряда. К сожалению, в работе не приведено ни одной квазихимической реакции образования дефектов, что усложняет понимание процессов, происходящих при растворении добавок во фторидных матрицах. В частности, не ясно, какие дефекты образуются при растворении LiF в  $\text{KSn}_2\text{F}_5$  и  $\text{PbSnF}_4$  (см. Главу 5) и образуются ли вообще в этих системах твердые растворы?

4. На стр. 69 приведены ссылка на результаты исследований проводимости образцов системы  $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$  с  $x > 0.4$ . Однако, этих данных в работе не приведено.

5. В тексте на стр. 81 утверждается, что уменьшение содержания  $\text{BaF}_2$  в стеклах  $20\text{MnNbOF}_5\text{-xBaF}_2\text{-yBiF}_3$  «положительно сказывается на ионной проводимости». На самом деле, как видно из рис. 4.2, наблюдается совсем



противоположная тенденция. На той же странице при сравнении абсолютных значений проводимости двух стекол взяты проводимости при различных температурах, что некорректно.

6. Из данных, представленных на стр. 89, следует, что наиболее низкая энергия активации ионных движений фтора характерна для стекла с наиболее высокой температурой размягчения. Это странно, тем более, что ниже сказано, что «наблюдаемая тенденция... объясняется возрастающим эффектом «разрыхления» решетки (сетки) стекла».

7. Для расчета энергии активации необходимо использовать уравнение Аррениуса в форме  $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ , т.е. линеаризовать проводимость в координатах  $\lg(\sigma T) = f(T^{-1})$ , а не в упрощенной форме, используемой автором. В табл. 4.2 некоторые параметры определены с точностью до 6 значащих цифр, - какова реальная точность оценки этих величин?

8. В тексте имеется ряд неудачных и необщепринятых выражений: «ионоперенос», «температурное насыщение электропроводности» (стр. 14), «неструктурированный объем» (стр. 18), «модульный формализм» (стр. 23), « $\beta$ -корунд» (стр. 21); «реальная составляющая проводимости» (стр. 24), «модель сопряженности» (стр. 25), «преодолев рамки инструмента для создания теоретических моделей» (стр. 26), «слабое взаимодействие в связи F-Sn» (стр. 42); «универсальный динамический отклик» (стр. 56), «ионы бария уменьшают количество немостиковых фторов и «тормозят» их подвижность» (стр. 87), «в области средневысоких температур» (стр. 100), «температурные зависимости проводимости от частоты» (с. 101), «концентрационно - диффузионные ограничения подвижности» (с. 104). Формулы (1.2, 1.6 и 1.7) содержат ошибки, на рис. 3.5 отсутствуют обозначения на оси абсцисс, в ссылке [43] допущена ошибка, имеется ряд опечаток.

Указанные замечания не являются существенными и не снижают ценности диссертации. В целом материал диссертации достаточно логично изложен, оформлен в соответствии с требованиями, предъявляемыми ГОСТ. Результаты проведенных исследований представлены экспериментально обоснованными выводами. Полученный массив фундаментальных данных может быть полезен специалистам, работающим в области ионики твердого тела, а также разработчикам твердотельных электрохимических устройств научных организациях. Таких как Институт проблем химической физики РАН (г.Черноголовка), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт кристаллографии РАН (г. Москва). Работа представляет интерес и для образовательных учреждений России и СНГ, занимающихся научными исследованиями и разработкой спецкурсов в области электрохимии твердых электролитов и химии твердого тела, таких как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Уральский федеральный



университет им. Е.Б. Ельцина, НИУ Новосибирский государственный университет, Белорусский государственный университет и др.

**Апробация работы:** основные материалы диссертационной работы А.Б. Подгорбунского изложены в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и представлены на различных конференциях, в том числе международных. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

**Заключение:**

Работа Подгорбунского Анатолия Борисовича представляет собой полноценное научное исследование, посвященное изучению ионопроводящих свойств ряда перспективных поликристаллических и стеклообразных фторидных систем.

Диссертация отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Подгорбунский Анатолий Борисович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – "физическая химия".

Ведущий научный сотрудник ИХТТМ СО РАН,  
Доктор химических наук

 В.Г. Пономарева

Научный сотрудник ИХТТМ СО РАН  
Кандидат химических наук

 А.С. Улихин

«Подписи В.Г. Пономаревой и А.С. Улихина заверяю»  
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН  
Кандидат химических наук



 Т.П. Шахтшнейдер

почтовый адрес:  
630128, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе 18  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН