ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Подгорбунского А. Б.
"Ионная проводимость кристаллических и аморфных фторидных соединений металлов IV и V групп",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к проблеме поиска и получения фторпроводящих твердых электролитов (ТЭЛ) с целью их использования в батареях и аккумуляторах с высокой удельной мощностью, химических сенсорах и др. Диссертация Подгорбунского А. Б. посвящена исследованию взаимосвязи между составом, строением и ионной проводимостью (σ) в поликристаллических ТЭЛ на основе SnF_2, $PbSnF_4$, MSn_2F_5 (M =K, Rb), $MSbF_4$ (M = Cs, NH_4) и аморфных ТЭЛ $45ZrF_4 + 35BiF_3 + 20CsF$ и $20MnNbOF_5 + xBaF_2 + yBiF_3$.

В работе для изучения ионного переноса во фторидных материалах применяется метод импедансной спектроскопии, а также дополнительно используются данные, полученные методами рентгенофазового и термического анализов, ядерного (^{19}F, ^{7}Li,) магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Использование метода импедансной спектроскопии позволило: 1) обнаружить увеличение σ фторидных материалов SnF_2 + MF (M = Li, Na, K, Rb, Cs), связанное с образованием высокопроводящих фаз на основе MSn_2F_5; 2) установить оптимальную концентрацию LiF (10 мол. %), обуславливающую увеличение σ фторидов $PbSnF_4$ + LiF (10^{-3} См/см при комнатной температуре), 3) обнаружить в твердых растворах $K_{1-x}M_xSbF_4$ (M = Cs, NH_4) при 428 – 443 К фазовые переходы в суперионное состояние с увеличением σ на 4 порядка; 4) установить рост σ стекол $45ZrF_4 + 35BiF_3 + 20MF$ с увеличением ионного радиуса катиона M^+ по ряду $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$ и 5) установить оптимальное соотношение компонентов для стекол $20MnNbOF_5 + xBaF_2 + yBiF$ (x = y = 40), при котором проводимость достигает σ ~ 10^{-3} См/см при температурах ~ 500 К. Все это позволяет оценить материаловедческие перспективы исследуемых диссертантом фторидных материалов.

Подобная постановка задачи и ценные, впервые полученные Подгорбунским А. Б. результаты, несомненно, указывают на актуальность и научную новизну этой работы.

К недостаткам автореферата можно отнести:

1. Из автореферата не ясно: а) как исключалось возможное кислородное загрязнение фторидов при синтезе и при нагреве в ходе кондуктометрических исследований и б) как определялся количественный состав фторидных материалов. Не приведены данные по структурной аттестации фторидных материалов и значения плотности спрессованных таблеток.

2. На рис 3, для электродного импеданса (при 1 – 70 Гц) имеет место несоответствие параллельной цепи R_F – C_{dl} годографу импеданса $Z^*(\omega)$ в виде прямой линии (годограф $Z^*(\omega)$ для указанной цепи должен быть в виде полуокружности). Не ясна природа фарадеевского сопротивления R_F, поскольку использовался инертный электрод («углеродная электропроводящая краска»).
3. На стр. 8 указано, что температурные зависимости проводимости кристаллов и стекол обрабатывались в аррениусовских координатах для предэкспоненциального множителя в виде σ_0 с размерностью См/см. Однако в таблицах 1, 2 и 3 этот множитель имеет с размерность СмК/см, что отвечает обработке результатов в соответствии с уравнением Аррениуса-Френкеля.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Основные результаты исследования доложены на Российских и международных конференциях, опубликованы в ведущих научных журналах: Электрохимия, Журнал структурной химии, Журнал неорганической химии и др. Материалы, изложенные в автореферате, убеждают, что представленная работа вполне удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Подгорбунский А. Б. достоин присуждения степени кандидата химических наук.

Ведущий научный сотрудник
Института кристаллографии РАН,
кандидат физико-математических наук

Сорокин Н. И.
25.04. 2014 г.

Подпись Н.И. Сорокина заверяю:
Начальник отдела кадров

Отдел кадров

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ • ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В.ШУБНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК •