

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Ильи Александровича Телина «Твердые растворы на основе дифторидов свинца
и олова: синтез, ионная подвижность и электрофизические свойства»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. – физическая химия

Диссертационная работа Ильи Александровича Телина посвящена синтезу твердых растворов на основе SnF_2 и PbF_2 и исследованию их ионной подвижности и электропроводности с целью поиска перспективных фторпроводящих твердых электролитов (ФТЭЛ). На ФТЭЛ возлагают большие надежды для использования во фтор-ионных источниках тока нового поколения и химических сенсорах на фтор. Тем не менее, до сих пор нет фторидных материалов, сочетающих высокую проводимость (желательно при комнатной температуре) и требуемые эксплуатационные характеристики. Необходимо продолжить поиск ФТЭЛ, обладающих высокой проводимостью, хорошей термической и электрохимической стабильностью.

Основной фундаментальной задачей в физической химии ФТЭЛ является поиск и синтез новых высокопроводящих фторидов, исследование природы суперионного (аномально быстрого) переноса, анализ микроскопических аспектов этого эффекта. Для решения этой задачи перспективным подходом является предлагаемое в рассматриваемой диссертационной работе совместное и взаимодополняющее использование методов ЯМР и импедансной спектроскопии.

В работе диссертантом использовались разные методики синтеза фторидов: твердофазный синтез, спонтанная кристаллизация из расплава, механохимический синтез, механическое диспергирование порошка до наносостояния. Последние два метода синтеза относятся к приоритетному современному направлению химии фторидов – к нанофторидным технологиям, активно использующимся для получения ФТЭЛ для химических источников тока нового поколения.

Актуальность проведенного исследования не вызывает сомнения, так как полученные результаты вносят значительный вклад в развитие современного фторидного материаловедения, физическую химию функциональных фторидных материалов с суперионной проводимостью, могут быть использованы при создании фтор-ионных химических источников тока с высокими значениями энергетических характеристик. Актуальность представленной работы подтверждается также тем, что она поддержана двумя грантами РФФИ №14-03-00041 и №11-03-00229.

Автор, работая над диссертацией длительное время, выполнил большой объем экспериментальной работы, решая задачи, направленные на установление связей между условиями получения, характеристикой, ионной подвижностью и электропроводностью твердых растворов на основе SnF_2 и PbF_2 . Основной объем экспериментальных данных получен с помощью стационарной спектроскопии ЯМР широких линий (строение, локализованные и трансляционные движения ионов, корреляционные частоты) и импедансной спектроскопии (ионная проводимость, энергии активации ионного транспорта).

При поиске новых ФТЭЛ обоснованным и логичным является переход от бинарных к тройным фторидным системам, использования метода гетеро- и гомовалентных замещений для структурного разупорядочения подрешетки ионов проводимости. Однако существует большое число тройных фторидных систем, поэтому необходимо найти ключевые направления поиска ФТЭЛ в тройных системах. Тетрагональная модификация $\beta\text{-PbSnF}_4$ (пр. гр. $P4/nmm$, №149) и кубические твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Sb}$) со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, №225) относятся к наиболее перспективным, среди изученных, бинарных ФТЭЛ. Таким направлением, предложенным в диссертации, является исследование твердых растворов, содержащих катионы Pb^{2+} , Sn^{2+} и Bi^{3+} с высокой поляризуемостью, в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$, $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$, $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ и $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$.

Диссертационная работа И.А. Телина состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Общий объем рукописи 152 страницы, в ней 55 рисунков (в автореферате указано 54), 2 схемы и 12 таблиц (в автореферате указано 11). Список цитируемой литературы включает 256 источников.

В **первой главе** приводится анализ литературных данных о структуре, ионной подвижности и электропроводности индивидуальных фторидов MF_2 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}$), характеризующихся высокой поляризуемостью катионов, и бинарных фторидов с их участием. Обоснован выбор перспективного направления в исследованиях тройных систем, основываясь на бинарных фторидах $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2-x}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{Bi}, \text{Sb}$) и PbSnF_4 .

Во **второй главе** дается описание использованных в работе методов синтеза (спонтанная кристаллизация из расплава, механохимический синтез, твердофазный синтез, механическое диспергирование), характеристики (РФА, ДТА, ДСК), исследования ионной подвижности (стационарный ЯМР ^{19}F , ^7Li , ^{23}Na) и электропроводности (импедансная спектроскопия).

Третья глава посвящена результатам исследования ионной подвижности и проводимости в кристаллических фазах и твердых растворах на основе SnF_2 . Исследована фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ в области составов 50–100 мол.% SnF_2 . Основываясь на данных ЯМР ^{19}F и ^7Li и импедансной спектроскопии, изучены ионная подвижность и механизмы ионного переноса в

эвтектическом композите $10\text{PbF}_2-90\text{SnF}_2$, твердых растворах $16\text{PbF}_2-84\text{SnF}_2$, $67\text{PbF}_2-33\text{SbF}_3$, $50\text{PbF}_2-(50-x)\text{SnF}_2-x\text{SbF}_3$, $(50-x)\text{PbF}_2-(50-x)\text{SnF}_2-2x\text{SbF}_3$ ($x = 2.5, 3.75, 5$) со структурой флюорита и твердых растворах $(100-x)\text{PbSnF}_4-x\text{MF}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $(100-x)\text{PbSnF}_4-x\text{CaF}_2$ со структурой производной от структуры флюорита. Получена картина динамической неоднородности ионов фтора в твердых растворах из данных ЯМР ^{19}F . С ростом температуры наблюдалась трансформация ЯМР-спектров, связанная с изменением природы движений ионов фтора в последовательности «жесткая подрешетка \rightarrow локальные движения \rightarrow диффузия».

Рассмотрено влияние механической обработки (переход от микро- к нанопорошку) на ионную подвижность и проводимость флюоритового твердого раствора $67\text{PbF}_2-33\text{SbF}_3$. После механического помола этого твердого раствора в течении 5-15 ч наблюдали эффект аморфизации вещества на межфазных (межкристаллитных) границах.

Из данных ЯМР в рамках подхода Гутовского-Пейка рассчитаны коэффициенты диффузии и проводимости ионов фтора в твердых растворах $67\text{PbF}_2-33\text{SbF}_3$ и $\text{PbF}_2-\text{SnF}_2-\text{SbF}_3$, которые хорошо согласуются с результатами исследования методом импедансной спектроскопии.

Полученные твердые растворы на основе PbSnF_4 являются высокопроводящими ФТЭЛ с униполярной проводимостью по фтору и возможностью управления их электрофизическими свойствами за счет кристаллохимической трансформации катионной подрешетки.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию ионной подвижности и ионного транспорта в твердых растворах $50\text{PbF}_2-30\text{BiF}_3-20\text{MF}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $50\text{PbF}_2-(50-x)\text{BiF}_3-x\text{MF}$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$). Характер трансформации ^{19}F -спектров этих твердых растворов определяется природой щелочного катиона и температурой. Введение фторидов KF , RbF и CsF в систему $\text{PbF}_2-\text{BiF}_3$ приводит к уменьшению энергии активации диффузии ионов F^- в твердых растворах. Наблюдаемая трансформация спектров ^{19}F ЯМР твердых растворов связана с изменением ионной подвижности во фторной подрешетке от состояния «жесткая подрешетка» к состоянию «трансляционная диффузия».

Введение щелочных катионов во флюоритовую структуру $50\text{PbF}_2-50\text{BiF}_3$ увеличивает проводимость твердых растворов $50\text{PbF}_2-(50-x)\text{BiF}_3-x\text{MF}$. Величина ионной проводимости изученных твердых растворов определяется природой и концентрацией щелочного фторида. Максимальной проводимостью обладает «рубидиевый» твердый раствор $50\text{PbF}_2-30\text{BiF}_3-20\text{RbF}$ ($\sigma = 1.9 \times 10^{-2}$ См/см при 483 К) с оптимальным размером каналов проводимости.

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

– Изучена фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ в области составов 50–100 мол.% SnF_2 .

– Методами спонтанной кристаллизации из расплава, механохимического и твердофазного синтезов впервые получены и исследованы ионная подвижность и электропроводность 19 новых фторидов $10\text{PbF}_2\text{--}90\text{SnF}_2$, $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$, $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$ с высокой ионной проводимостью $\sigma = 10^{-4}\text{--}10^{-2}$ См/см при 400–450 К.

– Установлены особенности ионной подвижности (метод ЯМР) и зависимости ионной проводимости (импедансная спектроскопия) в твердых растворах $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$, $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, $\text{PbSnF}_4\text{--MF}_n$ от природы и концентрации допирующих фторидов $\text{LiF}, \text{NaF}, \text{KF}, \text{RbF}, \text{CsF}, \text{CaF}_2, \text{SbF}_3$.

– Выявлено, что механическая обработка (диспергирование) твердого раствора $67\text{PbF}_2\text{--}33\text{SbF}_3$ до наносоостояния приводит к аморфизации вещества на межфазных (межкристаллитных) границах.

Уменьшение ионной проводимости твердых растворов $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$ происходит вследствие захвата катионами Sb^{3+} подвижных анионов F^- , расположенных между катионными слоями Pb^{2+} и Sn^{2+} .

– Среди твердых растворов PbSnF_4 , допированных фторидами щелочных элементов ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) максимальной проводимостью обладают образцы с 5–10 мол.% LiF , при этом в ионном транспорте участвуют ионы F^- и Li^+ .

Среди твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}(50-x)\text{BiF}_3\text{--}x\text{MF}$, допированных фторидами щелочных элементов ($\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) максимальной проводимостью обладает твердый раствор с 20 мол.% RbF , для которого размер каналов проводимости является оптимальным.

Вопросы и замечания:

1. Обращает внимание слишком большой объем литературного обзора по отношению к изложению результатов исследования: вместе с введением он занимает 60 стр., что составляет половину диссертационной работы (без списка литературы) и включает половину таблиц, более трети рисунков и 202 (из 256) ссылки.

2. В формулах $Z^* = Z_0\omega^{-\alpha}$ (стр. 71, 116) и $\sigma = 1/R(S/l)$ (стр. 116) следует исправить ошибки: $Z_{CPE}^* = Z_0(i\omega)^{-\alpha}$, где i – мнимая единица и CPE – constant phase element; $\sigma = (1/R)(l/S)$.

3. В структурной формуле $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$ (в диссертации стр. 102, подпись к рис. 3.23 и в автореферате стр. 14 и подпись к рис. 4) не соблюдается электронейтральность твердого раствора (с учетом валентности ионов имеем по катионам $4+x+y$, по анионам $2+x+y!$). В тексте следует написать $\text{Pb}_{0,5-x}\text{Sn}_{0,5-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$.

4. В автореферате (стр. 2) и диссертации (стр. 7) утверждается, что «электропроводность нанокристаллических фторидов выше электропроводности монокристаллов на 1–2 порядка». Однако это не всегда справедливо для фторидных твердых растворов и зависит от особенностей механизма ионного транспорта (*Rongeat C. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014. V. 6. P. 2103-2110; *Сорокин Н.И. Физика твердого тела* 2019. Т. 61. № 11. С. 2044-2048).

5. Несмотря на то, что для характеристики продуктов синтезов использовался метод РФА, в диссертации приводится только тип структуры фаз. Нигде в работе не приводятся параметры кристаллической решетки синтезированных фаз и флюоритовых твердых растворов. Особенно интересными являются параметры решетки флюоритового твердого раствора $Pb_{0.16}Sn_{0.84}F_2$, полученного механосинтезом, и флюоритовой фазы в составе эвтектического композита $10PbF_2-90SnF_2$, которые были бы полезны для обсуждения результатов.

6. Все импедансные измерения выполнены на керамических (поликристаллических) спрессованных образцах, поэтому электрическая эквивалентная схема для них имеет более сложный вид (содержит внутризеренное и межзеренное сопротивления), чем представленная на рис. 2.1, которая скорее подходит для монокристаллов и стекол. Поскольку диссертант измерял только суммарное сопротивление поликристаллических образцов, то важными являются ответы на вопросы: Как соотносятся между собой внутризеренное и межзеренное сопротивления поликристаллических образцов? Какова была плотность керамических образцов?

7. Кроме частичного разложения твердого раствора в $PbF_2-SnF_2-SbF_3$ вследствие локального разогрева (стр. 100), возможен его «механогидроллиз» (*Соболев Б.П. и др. Кристаллография* 2008. Т. 53. № 5. С. 919-929).

8. В электрофизических измерениях твердого раствора $67PbF_2-33SbF_3$ кристаллические зерна исходного порошка имеют микронные размеры, а после механического помола в течение 5–15 ч., наиболее вероятно, – нанометровые размеры. Поэтому для понимания механизма ионного транспорта было бы полезным определить из данных РФА параметры флюоритовой структуры, средний размер кристаллических зерен, а также плотность керамических образцов, спрессованных из них.

9. Общим недостатком в оформлении диссертации является отсутствие единой системы обозначений: при описании температурных зависимостей $\sigma(T)$ температура дается то в градусах Цельсия, то в градусах Кельвина; десятичный разделитель в цифрах – то как «запятая», то как «точка»; содержание компонентов в написании фторидов – то в мольных процентах, то мольных долях. Все это затрудняет понимание текста диссертации.

Приведу лишь некоторые примеры опечаток в диссертации:

На стр. 9 «...имеется некоторое число работ [31, 32], касающихся тройных систем, содержащих ионы свинца». Приведенная ссылка [32] не относится к указанным системам.

На стр. 17 вместо «пр. гр. $Fm\bar{3}m$ » следует написать « $Fm\bar{3}m$ »

На стр. 29 вместо « $(1-x)Pb_2 - xMF_3$ » следует написать « $(1-x)PbF_2 - xMF_3$ »

На стр. 31 «...гомогенные твердые растворы». Здесь слово «гомогенные» лишнее, поскольку твердые растворы по определению являются гомогенными системами.

На стр. 34 вместо « $PbF_{0.85}Zr_{0.15}F_{2.3}$ » следует написать « $Pb_{0.85}Zr_{0.15}F_{2.3}$ »

На стр. 43 и 46 приводятся разные таблицы под одним обозначением табл. 1.4. В табл. 1.4 на стр. 46 пропущены параметры решетки c для моноклинных модификаций $PbSnF_4$.

На стр. 48 в подписи к рис. 1.14 использованы очень неудачные выражения «нормальные вакансии F(1) и мобильные позиции F(2) и F(4)».

На стр. 51 «...фазы с тетрагональной сверхструктурой производной от флюоритовой, отличающейся разупорядоченной катионной подрешеткой...». В этом случае следует написать «упорядоченной катионной подрешеткой».

На стр. 53 «...обусловлено внедрением катионов редкоземельных металлов в подрешетку бария с формированием междоузельных анионных вакансий...» следует написать «междоузельных ионов фтора».

На стр. 94 вместо «...с увеличением содержания SnF_2 в образце» следует написать «...с увеличением содержания SbF_3 в образце», поскольку рассматривается образец $2PbF_2-SbF_3$.

В диссертации (табл. 4.1) и автореферате (табл. 3) указано « $Pb_{0.5}Sn_{0.45}Sb_{0.05}F_{2.05}$ » следует написать « $Pb_{0.5}Sn_{0.45}Sb_{0.05}F_{2.05}$ ».

Приведенные выше вопросы и замечания не затрагивают концептуальную значимость представленной к защите диссертации. Отмеченные недостатки не снижают ценность научной работы и не оспаривают ее достоверность.

Новизна и достоверность результатов не вызывает сомнений и подтверждается публикациями диссертанта. По материалам диссертации опубликованы 7 статей в рецензируемых журналах (Журнал неорганической химии, Журнал структурной химии, Электрохимия, Неорганические материалы, Solid State Ionics), включенных в перечень ВАК и международные системы цитирования Scopus и Web of Science. Все результаты апробированы на представительных Российских и Международных конференциях. Содержание публикаций и автореферата соответствует содержанию диссертации.

В целом, можно констатировать, что диссертация И.А. Телина является законченным научным исследованием. Её отличительными особенностями являются большой объем проведенных синтезов и экспериментов, широта

решенных диссертантом методически сложных задач в области ^{19}F ЯМР фторидов. Особо хочется отметить совместное использование диссертантом методов ЯМР и импедансной спектроскопии. Такая комбинация методов используется достаточно редко в исследованиях ионного транспорта в неорганических фторидах и, в основном, применяется в научных группах, занимающих лидирующие в мире позиции: в Германии (Technical University of Darmstadt, University Hannover, Karlsruhe Institute of Technology), Франции (University of Bordeaux, Universite du Maine), Австрии (Graz University of Technology), Японии (Hiroshima University, Kyoto University).

Диссертационная работа И.А. Телина «Твердые растворы на основе дифторидов свинца и олова: синтез, ионная подвижность и электрофизические свойства» полностью удовлетворяет требованиям пунктов 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», учрежденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, а ее автор Илья Александрович Телин заслуживает ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова
Федерального научно-исследовательского центра
«Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук,
кандидат физико-математических наук
(01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов)

119333, г. Москва, Ленинский проспект, 59

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Тел.: +7 (916) 331-65-43

Согласен на обработку персональных данных.

Сорокин
Николай Иванович

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯ

ография и фотоника» «24»

октября 2022 года

Л.А. Дадинова