

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ПОЛЯНЦЕВА Михаила Михайловича «ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДОВ СУРЬМЫ И ВИСМУТА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа Полянцева М.М. посвящена **актуальной проблеме** – поиску новых перспективных ионных проводников и установлению закономерностей формирования транспортных свойств в комплексных соединениях и твердых растворах на основе трифторидов сурьмы(III) и висмута(III). В соответствии с поставленной целью основным методом исследования выбран метод ЯМР, позволяющий извлекать микроскопическую информацию о локальном окружении магнитных ядер, как в статическом состоянии, так и при возникновении реориентационного движения или трансляционной подвижности различных ионных группировок.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Первая глава представляет достаточно подробный литературный обзор, отражающий основные результаты исследований кристаллического строения, ионной подвижности, фазовых переходов и транспортных свойств в комплексных фтороантимонатах(III) щелочных и щелочноземельных металлов и твердых растворах на основе фторида висмута(III). Представлены основные подходы ЯМР спектроскопии к исследованию внутренней подвижности в твердом теле. Вторая глава посвящена краткому описанию методики ЯМР, методов измерения термических и электрофизических свойств, способов синтеза исследованных систем, а также характеристик и особенностей используемого измерительного оборудования. Последние две главы содержат результаты оригинальных исследований фазовых переходов, ионной подвижности и проводимости стехиометрических соединений и фаз переменного состава в системах, содержащих трифториды сурьмы и висмута. Для широкого ряда объектов было исследовано влияние состава на характеристики ионных движений в соединении.

Заслуживающим высокой оценки, и, соответственно, **новым результатом** (глава 3) является обоснование роли фазовых переходов в исследуемых комплексных фтороантимонатах(III) при переходе в суперионное состояние с образованием β -модификаций с диффузионной подвижностью ионов фтора (аммония) и высокой ионной проводимостью (проводимость выше $10^{-4} - 10^{-2}$ См/см). Показано, что, за редким исключением, образующиеся после фазовых переходов новые фазы сохраняются и при последующем охлаждении образца, а время возвращения в исходную фазу зависит от состава образца. Особо следует отметить, что автором **впервые исследованы** ионно-диффузионные свойства фтороантимонатов(III) с катионами щелочных металлов CsRb₂Sb₄F₁₅, LiSbF₄ и LiSb₂F₇.

Оригинальные результаты получены при исследовании ионного движения в фторсодержащих твердых растворах с флюоритовой структурой на основе BiF₃ (глава 4). **Впервые изучен** характер ионной подвижности в **новых** твердых растворах в системе BiF₃-KF-ZrF₄ и BiF₃-KF-MeF₂ (Me = Ba, Cd) и MF-PbF₂-BiF₃ (M = K, Rb). Установлены факторы, определяющие число мобильных ионов фтора при конкретной температуре, и интервал температур, в котором диффузия ионов становится доминирующим процессом во фторидной подрешетке образца. **Практически важным** является обнаружение составов с высокой ионной проводимостью ($\approx 10^{-2} - 10^{-3}$ См/см выше 450 К), что позволяет отнести эти твердые растворы к классу суперионных проводников и предложить их для использования в качестве основы новых функциональных материалов.

В целом работу отличает высокий уровень проведения ЯМР эксперимента, обработки и интерпретации полученных данных. Несомненным достоинством работы следует считать сопоставление результатов экспериментов по ЯМР и измерению электрофизических свойств исследованных систем.

Достоверность полученных данных обеспечивается применением современного научного оборудования, использованием апробированных методов измерения параметров ЯМР, тщательной обработкой полученных экспериментальных результатов, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Практическая значимость работы заключается в установлении

особенностей ионного движения в перспективных фторсодержащих твердых электролитах, что может способствовать как оптимизации свойств исследованных групп соединений, так и поиску новых составов. Ряд изученных в работе соединений и твердых растворов с высокой проводимостью может быть использован в качестве основы для получения твердых электролитов, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах.

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы:

1. Выбор подхода при компьютерном моделировании асимметричных спектров ЯМР ^{19}F в условиях жесткой решетки в тексте диссертации не обосновывается. В одних случаях выбирается модель «односкатной палатки» с аксиальной симметрией тензора магнитного экранирования (например, рис. 3.2.2), в других – модель 2-х составляющих с гауссовой формой линии (например, рис. 4.3.1. и 4.3.2.).
2. Из текста диссертации не всегда понятен принцип выбора модифицирующих элементов базовых составов, в частности, введение тетрафторида циркония в твердые растворы на основе $\text{BiF}_3 - \text{KF}$.
3. Исходя из кристаллической структуры и данных ЯМР, каким представляется наиболее вероятный механизм переноса ионов лития в соединении LiSbF_4 ?
4. Почему в соединении LiSb_2F_7 количество мобильных ионов фтора остается неизменным ($\approx 8\%$) в интервале температур 320-420К? Означает ли это, что перенос ионов фтора осуществляется не по регулярным позициям ионов фтора в решетке, а по ограниченному числу дефектов структуры?
5. Что, по мнению автора, является причиной различия температурных трансформаций спектров ЯМР ^{19}F в близких по строению тетрафтороантимонатах калия-рубидия и калия-аммония (стр. 69-71): для первого соединения характерно возникновение отдельной узкой линии высокоподвижных ионов фтора, а для второго – монотонное сужение всего спектра ЯМР?

Перечисленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной автором на высоком научном уровне. Работа хорошо структурирована, грамотно написана и оформлена. Приведенные в заключении выводы закономерно следуют из полученных результатов. В тексте диссертации

приведены необходимые ссылки на авторов и на источники заимствованных результатов, а также на работы, написанные соискателем в соавторстве. Диссертация полностью соответствует заявленной специальности 02.00.04 - физическая химия. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа, несомненно, является **оригинальным, законченным и практически значимым** исследованием и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор, Полянцев Михаил Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Денисова Татьяна Александровна

ученый секретарь и главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивашковского Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия

6 октября 2017 г.

Почтовый адрес: 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343)3744845, E-mail: secretary@ihim.uran.ru

Подпись Денисовой Т.А. заверяю:
ведущий специалист по кадрам
ИХТТ УрО РАН



Левина С.В.