

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию М.М. Полянцева «Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системах на основе трифторидов сурьмы и висмута», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа М.М. Полянцева посвящена исследованию ионной подвижности и проводимости в твердых растворах на основе трифторидов сурьмы и висмута.

**Актуальность работы** определяется задачами современной энергетики, связанными с созданием новых твердотельных химических источников тока (твердые ионные проводники или суперионные проводники). Этот класс веществ и материалов характеризуется ионной проводимостью  $\sim 10^{-5}$  -1 См/см и энергиями активации ионной проводимости  $\sim 0,35$  эВ ( $\sim 8$  ккал/моль). Уровень указанных параметров является более высоким по сравнению с ионной проводимостью в обычных ионных кристаллах, но является более низким по сравнению с электронной проводимостью металлов. Среди суперионных проводников особый интерес вызывают твердые вещества с высокой проводимостью по ионам фтора. С точки зрения теории считается, что токообразующая реакция с участием анионов фтора является очень эффективной для получения тока. В настоящее время известны различные фториды, которые рассматриваются и используются в качестве твердотельных источников тока, но механизмы возникновения проводимости с участием анионов фтора в деталях остаются не выясненными. Один из вопросов, которые возникают при обсуждении этих механизмов, связан с диффузионной (трансляционной) подвижностью ионов фтора. Существует множество факторов, которые влияют на движение ионов фтора (химическое связывание ионов фтора с окружающими атомами и особенности кристаллического строения, частичное замещение катионов другими катионами разной валентности и образование гетероструктур, существование примесей и др.). Выявление всех этих факторов является сложной задачей как для теоретической химии, так и экспериментальных методов. Как правило, требуется комплексный подход в исследовании твердотельных химических источников тока, который включает не только измерения проводимости в этих веществах, а также рентгеноструктурный анализ, метод ядерного магнитного резонанса на многих ядрах, термохимические методы и др. Как показали предварительные исследования новыми соединениями с высокой ионной проводимостью могут рассматриваться фториды сурьмы(III) и висмута (III).

В связи с этим в диссертации была сформулирована следующая цель для исследования: установление взаимосвязи между характером ионных движений, фазовыми переходами (ФП) и ионной проводимостью в новых соединениях трехвалентной сурьмы с гетероатомной

катионной подрешеткой, и в твердых растворах, полученных на основе трифторида висмута, а также поиск среди них соединений перспективных для получения новых функциональных материалов.

Для выполнения поставленной цели соискателем были решены следующие **задачи**:

- определены виды ионной подвижности в комплексных фтороантимонатах(III) с гомо-, гетероатомной катионной подрешеткой и висмут-фторсодержащих твердых растворах на основе анализа данных ЯМР с целью выявления среди них потенциальных объектов с высокой ионной проводимостью;
- установлены факторы, определяющие характер и активационные параметры ионных движений веществ в указанных выше системах;
- измерена электропроводность отобранных образцов для выяснения их принадлежности к классу суперионных проводников и возможности их практического использования в электрохимических устройствах.

В результате проведенных исследований были получены **новые результаты**, которые были опубликованы в **11** рецензируемых журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии, и доложены на конференциях различного уровня:

- открыт новый класс суперионных проводников - фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой;
- впервые изучены характер ионной подвижности и ионный транспорт в новых комплексных соединениях сурьмы(III)  $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$  ( $M = Rb, NH_4$ ),  $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$  и установлено, что в результате фазовых переходов образуются суперионные фазы с проводимостью  $10^{-4} - 10^{-2}$  См/см;
- впервые установлено, что новые твердые растворы в системах  $KF-MeF_2-BiF_3$  ( $Me = Ba, Cd$ ) и  $MF-PbF_2-BiF$  ( $M = K, Rb$ ) обладают удельной проводимостью  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$  См/см при 450 К, что свидетельствует об их принадлежности к классу суперионных проводников;
- впервые изучена ионная подвижность в литиевой и фторидной подрешетках новых координационных соединений сурьмы(III)  $LiSbF_4$  и  $LiSb_2F_7$ , а также проведен сравнительный анализ влияния катиона  $M^+$  на характер ионных движений в рядах однотипных комплексов  $MSbF_4$  и  $MSb_2F_7$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$ ).

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов обеспечена сопоставлением экспериментальных данных, полученных при помощи взаимодополняющих основных физико-химических методов исследования: ЯМР и импедансной спектроскопии с учетом информации, полученной при использовании РФА, РСА и ДСК. Температурные границы существования фаз контролировались методами ДСК и ЯМР. При обработке полученных данных

использовались методы математической статистики, и учитывалась повторяемость результатов исследований

#### **Практическая значимость:**

- изученные в работе соединения и твердые растворы с высокой проводимостью могут быть использованы в качестве основы для получения твердых электролитов, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах;
- выявленные закономерности, определяющие характер ионных движений и величину ионной проводимости в рассмотренных соединениях и твердых растворах, могут применяться для поиска суперионных проводников в других системах и соединениях;
- полученные данные ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании разнообразных кристаллических и аморфных фторсодержащих фаз.

#### **Список замечаний и вопросов по диссертации:**

- в диссертации никак не упоминается и не обсуждается роль активных неподеленных электронных пар ( $E$ ) на атомах сурьмы(III) и висмута(III) в механизмах проводимости. Автор в диссертации пишет, что должны быть поляризационные эффекты катионов, которые влияют на проводимость в исследуемых системах, тогда почему  $E$  пары никак не могут участвовать в возникновении (или препятствуют) ионной проводимости?
- исследования автора однозначно указывают, что механизм проводимости в исследуемых системах обусловлен трансляционной подвижностью ионов фтора (при высоких температурах спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  соответствуют практически полностью усредненным диполь-дипольным взаимодействиям), и переход в суперионное состояние сопровождается тепловыми эффектами (видимо, фазовыми переходами первого рода). Возникает вопрос – почему не наблюдается фазовый переход в  $\text{LiSbF}_4$ , в котором спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  показывает полное усреднение квадрупольных взаимодействий?
- рисунок 5 не обсуждается в тексте автореферата.

Указанные замечания не влияют на высокую оценку общего уровня диссертации М.М. Полянцева и носят уточняющий и дискуссионный характер.

Судя по содержанию представленного материала, автор обладает широким кругозором, т.к. не только свободно анализирует спектры ЯМР, но и ориентируется в различных других экспериментальных методах, таких как рентгеноструктурный анализ, термохимические методы и, конечно, в методе по измерению электрофизических свойств, разумно интерпретирует все данные, полученные разными данными. Особо следует отметить квалификацию автора как специалиста в области ЯМР спектроскопии. Исследуемые образцы характеризуются сложным химическим составом и строением. Анализ спектров ЯМР для таких образцов усложнен существованием структурно неэквивалентных позиций для резонирующих ядер,

которые начинают проявлять свою подвижность в разных температурных интервалах, и автор вынужден был использовать математическое моделирование спектров, что тоже является нетривиальной задачей.

Диссертационная работа изложена на 144 страницах, включает 62 рисунка и 11 таблиц. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы (169 наименования). Замечаний к оформлению нет, диссертация написана ясно и четко, без орфографических ошибок.

Диссертационная работа Михаила Михайловича Полянцева является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – поиск и характеристика перспективных материалов (твердотельных химических источников тока) на основе трифторидов сурьмы и висмута, имеющей существенное значение для специальности 02.00.04 – физическая химия. Автореферат и научные публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации. Считаю, что работа «Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системах на основе трифторидов сурьмы и висмута» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических (пункт 9 постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор Михаил Михайлович Полянецв заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, д.ф.-м.н. (специальность - 02.00.04 – физическая химия),

Светлана Геннадьевна Козлова,

заведующий лабораторией физической химии конденсированных сред,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук,

Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Телефон: (383) 330-94-90; E-mail: [sgk@niic.nsc.ru](mailto:sgk@niic.nsc.ru), <http://www.niic.nsc.ru>.

02.09.2017.

