

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 005.020.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 октября 2017 г., № 10

о присуждении ПОЛЯНЦЕВУ Михаилу Михайловичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация ПОЛЯНЦЕВА Михаила Михайловича *«Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системах на основе трифторидов сурьмы и висмута»* в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 20 июля 2017 г. (протокол № 6) диссертационным советом Д 005.020.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ФАНО России), 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель ПОЛЯНЦЕВ Михаил Михайлович, гражданин РФ, 1990 года рождения, в 2012 г. окончил с отличием Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Дальневосточный федеральный университет» по специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

В 2016 г. соискатель закончил обучение в очной аспирантуре Института химии ДВО РАН по специальности 02.00.04 – физическая химия. Работает младшим научным сотрудником в лаборатории химической радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Диссертация выполнена в лаборатории химической радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

Научный руководитель – доктор химических наук КАВУН Валерий Яковлевич, заведующий лабораторией химической радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. КОЗЛОВА Светлана Геннадьевна, гражданка РФ, доктор физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), заведующая лабораторией

физической химии конденсированных сред, ФГБУН Институт неорганической химии им. ак. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

2. ДЕНИСОВА Татьяна Александровна, гражданка РФ, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), старший научный сотрудник, ученый секретарь и главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном ПОНОМАРЕВОЙ Валентиной Георгиевной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории неравновесных твердофазных систем, и утвержденном ЛЯХОВЫМ Николаем Захаровичем, академиком РАН, директором ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, указала, что работа ПОЛЯНЦЕВА Михаила Михайловича, представляет собой законченное научное исследование, посвященное процессам ионного переноса во фтористых соединениях сурьмы и висмута, а результаты работы могут быть использованы в практической деятельности. Диссертационная работа отвечает всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, ПОЛЯНЦЕВ Михаил Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия.

Соискатель имеет 22 опубликованных работы. Из них по теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 6 статей в зарубежных журналах, 6 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Земнухова Л.А. Ионная подвижность и фазовые переходы в гептафтородиантимонатах MSb_2F_7 и $Cs_{(1-x)}M'_xSb_2F_7$ ($M' = K, NH_4$) по данным ЯМР и ДСК // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54. Приложение. S139 – S146.
2. Makarenko N.V., Udovenko A.A., Zemnukhova L.A., Kavun V.Ya., Polyantsev M.M. Synthesis, crystal structure and ion mobility in the complex fluorides of antimony (III) with the lithium cation // Journal of Fluorine Chemistry. 2014. Vol. 168. P. 184–188.
3. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Улихин А.С., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системе $KBiF_4-ZrF_4$ // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 589–594.

4. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Ulihin A.S., Goncharuk V.K. Ion mobility and conductivity in the $M_{0.5-x}Pb_xBi_{0.5}F_{2+x}$ ($M = K, Rb$) solid solutions with fluorite structure // Journal of Solid State Chemistry. 2017. Vol. 249. P. 204–209.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. Лапиной О.Б., руководителя группы ЯМР спектроскопии в твердом теле, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
2. к.х.н. Кузнецова С.В., старшего научного сотрудника лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий, ФГБУН Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН;
3. заслуженного деятеля науки РФ, д.х.н., проф. Воронова В.К. и к.х.н., доцента Ушакова И.А., ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет;
4. д.ф.-м.н., проф. Багрянской Е.Г., директора института, заведующей отделом физической органической химии, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН;
5. д.т.н., проф. Стародубцева П.А., заведующего кафедрой физики и ОТД, Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова.

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, новизна, обоснованность и достоверность защищаемых положений, высокий уровень научных результатов, а также прямая практическая значимость. Так, в отзыве д.т.н. Лапиной О.Б. отмечено: «Автором открыт новый класс суперионных проводников – фторантимонатов(III) с гетероатомной подвижностью». В отзыве д.ф.-м.н., проф. Багрянской Е.Г. отмечается: «Диссертантом получен ряд новых интересных результатов, имеющих большое научное и практическое значение». В отзыве к.х.н. Кузнецова С.В. говорится, что «...диссертация является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне с использованием современных методик исследования». В отзыве д.х.н., проф. Воронова В.К. и к.х.н., доцента Ушакова И.А. высказано мнение, что «...диссертационная работа Полянцева М.М. по уровню и объему полученного экспериментального материала, актуальности, степени новизны, теоретической и практической значимости представленных выводов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия».

В отзывах на автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве д.х.н. Лапиной О.Б.: «Что касается спектров по литию-7, они сильно уширены из-за квадрупольных эффектов, это не позволяет определить количество неэквивалентных позиций в соединении и реальную ширину каждой линии. В таких

случаях, как правило, прибегают к записи спектров на литии-6, несмотря на то, что изотоп ${}^6\text{Li}$ имеет спин $I=1$ (а у ${}^7\text{Li}$ $I=3/2$), квадрупольные уширения у ${}^6\text{Li}$ значительно меньше, и спектры ЯМР на ${}^6\text{Li}$ более информативны (даже на естественном содержании изотопа)...»; в отзыве к.х.н. Кузнецова С.В.: «...на стр.16 оценены энергии активации и проводимость для различных структур. Вызывает удивление сходимость данных величин в пределах ошибки измерения...»; в отзыве д.х.н., проф. Воронова В.К. и к.х.н., доцента Ушакова И.А.: «...обсуждая на стр.16 автореферата поведение твердых растворов в системе $\text{K}_{1-x}\text{Vb}_{1-y}\text{Zr}_{x+y}\text{F}_{4+2(x+y)}$, автором упоминается «неидентифицируемая РФА примесь» в системах VII и VIII. При этом не совсем понятно, производился ли учет влияния примесной составляющей и ее количество...»; в отзыве д.ф.-м.н., проф. Багрянской Е.Г.: «...автору следовало бы предоставить больше иллюстрированного материала по проводимости исследованных объектов, что было одной из основных задач данной работы...»; в отзыве д.т.н., проф. Стародубцева П.А.: «Нет описания рис.5 и ссылки на него по тексту автореферата».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что предложенные специалисты обладают высокой квалификацией в области получения и исследования твердых электролитов, а также изучения ионной подвижности и ионопроводящих свойств веществ. В частности, одной из областей научного интереса ведущей организации являются исследования в области изготовления аккумуляторных батарей, химических источников тока, а также твердых электролитов и электродных материалов. Оппоненты, в свою очередь, являются известными специалистами в области исследования химии твердого тела и ионики твердого тела, кроме того, широко владеют методами ЯМР исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- получены и систематизированы данные ЯМР, ДСК, РФА, РСА и импедансной спектроскопии для новых фтористых соединений сурьмы(III) и висмута(III), большая часть из которых обладает высокой ионной (суперионной) проводимостью;
- определены виды ионных движений в индивидуальных соединениях сурьмы(III) и кристаллических фазах переменного состава на основе фторида висмута(III) в интервале температур 150 – 570 К;
- рассмотрено влияние строения соединений, поляризуемости и ионных радиусов катионов, входящих в их состав, на характер ионных движений и электрофизические свойства изученных соединений сурьмы(III) и твердых фаз на основе фторида висмута(III);
- установлено, что фазовые переходы для большинства из исследованных фтороантимонатов(III) являются фазовыми переходами в суперионные модификации,

характеризующиеся высокими значениями ионной электропроводности ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см при 400–480 К), обусловленными трансляционной диффузией ионов фтора (аммония);

- изучена зависимость характеристик ионной подвижности в новых твердых растворах в системах $\text{BiF}_3\text{-KF-ZrF}_4$, $\text{KF-MeF}_2\text{-BiF}_3$ (Me = Ba, Cd) и $\text{MF-PbF}_2\text{-BiF}_3$ (M = K, Rb) от температуры и состава. Определенные значения ионной проводимости для этих твердых растворов ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см выше 470 К) свидетельствуют об их принадлежности к классу суперионных проводников.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные данные могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании разнообразных кристаллических и аморфных фторосодержащих фаз.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики состоит в том, что:

- изученные в работе соединения сурьмы(III) и твердые растворы на основе фторида висмута(III) 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 фторидных соединениях и твердых растворах.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью 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.

Личный вклад соискателя состоит в планировании и проведении экспериментов ЯМР ^1H , ^7Li , ^{19}F , расчетов и систематизации данных ЯМР в виде таблиц и графического материала. Автором проанализированы литературные данные по теме диссертации, обработаны и обобщены полученные результаты, подготовлены статьи, материалы конференций.

На заседании 27 октября 2017 г. диссертационный совет пришёл к выводу, что диссертация Полянцева М.М. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», представляет собой научно-квалификационную работу, которая содержит новое решение актуальной научной задачи – поиск и исследование перспективных материалов (для твердотельных химических источников тока) на основе трифторидов сурьмы и висмута, что имеет существенное значение для

специальности 02.00.04 – физическая химия, и принял решение присудить ПОЛЯНЦЕВУ Михаилу Михайловичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 12 докторов наук по специальности физическая химия, 9 докторов наук по специальности неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» присуждение учёной степени – 22, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель диссертационного
совета Д 005.020.01
академик



Сергеев Валентин Иванович

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина Ольга Владимировна