ОТЗЫВ

оппонента на диссертацию И. А. 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 И. А. Телина посвящена поиску новых твердотельных суперионных проводников с высокой ионной проводимостью на основе дифторидов свинца и олова.

Актуальность работы. Развитие современной энергетики выводит на передний план задачи по созданию нетрадиционных источников электрической энергии. Можно выделить две наиболее известные задачи: создание электронных приборов на основе отдельных молекул (наноэлектроника) и создание мощных аккумуляторных устройств на основе электролитов. В связи с открытием твердых электролитов (твердотельных суперионных проводников или ТЭЛ), удельная электропроводность в которых может быть более чем 1 См/см (например, в α-фазе AgI выше 420 K), усилился интерес к поиску ТЭЛ с аналогичными высокими (или даже выше) параметрами по проводимости. Несмотря на накопленный к настоящему времени достаточно большой объем информации по химическому составу и электрофизическим характеристикам различных ТЭЛ (в том числе фторсодержащих, в которых основным переносчиком заряда выступают ионы фтора), однозначной зависимости между химическим составом, структурой и ионной проводимостью не найдено. В связи с этим исследование, проведенное И. А. Телиным, является ***актуальным***, т.к. в нем выполнена научно-поисковая работа по выявлению новых составов фторсодержащих систем на основе дифторидов свинца и олова с высокой ионной проводимостью. Основное внимание уделялось выявлению электрофизических эффектов, связанных с допированием исследуемых систем фторидами щелочных металлов, а также другими фторсодержащими компонентами, что также является ***актуальным***, т.к. до сих пор роль допирования в проводимости твердых растворов не является ясной. Кроме этого, замечено, что методы синтеза образцов (осаждение из раствора, твердофазная реакция, механохимический синтез) могут оказать влияние на морфологию, размерность кристаллов и на электрофизические свойства новых соединений. Это также является интересным и актуальным для прогнозирования и объяснения свойств твердых электролитов.

Таким образом, исследование И. А. Телина направлено на установление взаимосвязи между составом, строением, природой и концентрацией допирующих добавок и характером ионных движений, величиной ионной проводимости в твердых растворах на основе дифторидов олова и свинца **с целью** создания перспек-

тивных функциональных материалов. Для выполнения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– разработать методики синтеза и синтезировать композиты, кристаллические соединения и фазы переменного состава в двойных и тройных системах, содержащих дифториды свинца и олова;

– определить и исследовать факторы, влияющие на характер ионной подвижности и проводимости в рассматриваемых соединениях, фазах переменного состава и композитах используя ядерный магнитный резонанс (ЯМР), импедансную спектроскопию и другие методы;

– выявить составы соединений с высокой ионной проводимостью, оценить возможности их практического использования в электрохимических устройствах.

Методология и методы исследования. Выбор методов исследования и синтеза является обоснованным. Методы синтеза были выбраны по результатам анализа литературных данных. ЯМР позволяет характеризовать ионную подвижность, в том числе диффузионную подвижность ионов, следствием которой является ионная проводимость; импедансная спектроскопия позволяет получить данные по проводимости; методы рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии (РФА, РСА и ДСК) позволяют получить данные, характеризующие качество получаемых образцов для исследований. Указанный выбор экспериментальных методов исследования обеспечивает **достоверность полученных результатов**, поскольку все используемые методики и приборы аттестованы, результаты воспроизводятся без противоречия друг другу.

Результатами проведенной работы являются:

1 – синтез 28 твердых растворов и кристаллических фаз (в том числе 19 новых) с высокой ионной подвижностью и проводимостью, перспективные в качестве ТЭЛ для электрохимических устройств;

2- построение фазовой диаграммы для системы PbF_2–SnF_2 в области 100 – 50 мол.% PbF_2;

3- установление температурной зависимости между термической предысторией образцов и характером ионной подвижности в эвтектических композитах состава $90SnF_2$–$10PbF_2$ и твердом растворе $84SnF_2$–$16PbF_2$;

4- установление влияния состава образца на характер ионной подвижности и электрофизические свойства в кристаллических фазах систем $PbSnF_4$–CaF_2, $PbSnF_4$–MF (M = Li, Na, K) и в твердых растворах в тройных системах MF–PbF_2–BiF_3 (M = Na, K, Rb, Cs) и PbF_2–SnF_2–SbF_3;

5- установление влияния механической обработки образца на характер ионной подвижности и проводимость твердого раствора $Pb_{0,67}Sb_{0,33}F_{2,33}$;

6- установление влияние условий синтеза кристаллических фаз и твердых растворов различного состава на их ионную проводимость.

7- выявлены системы, которые можно отнести к классу суперионных проводников, характеризующиеся удельной проводимостью выше 10^{-2} См/см. Это двойные и тройные системы PbF_2–SbF_3 и PbF_2–SnF_2–SbF_3, допированная фторидом рубидия двойная система PbF_2–BiF_3, а также литий содержащие $90PbSnF_4$–10LiF и $95PbSnF_4$–5LiF.

Все полученные результаты являются новыми, т.к. эти результаты И. А. Телин в соавторстве опубликовал в 16 работах, из которых 5 статей в центральных рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в рецензируемых зарубежных журналах, кроме этого, докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня (9 тезисов).

Практическая и теоретическая значимость работы:

–методики синтеза твердых растворов и кристаллических фаз с высокой ионной проводимостью могут быть использованы при синтезе аналогичных объектов в других фторидных системах;

– полученные новые соединения и твердые растворы с высокой фтор-ионной проводимостью могут быть использованы в качестве компонентов для получения твердых электролитов;

– выявленные закономерности между ионной проводимостью и характером ионных движений 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 кристаллических и аморфных фторсодержащих фаз;

- в целом, полученные данные способствуют дальнейшему развитию научного направления физической химии, связанного с вопросами экспериментального исследования ионной подвижности и электрофизических свойств неорганических объектов, на основе которых могут быть синтезированы новые функциональные материалы.

Список замечаний и вопросов по диссертации и автореферату:

1. В работе обнаружено, что есть зависимость электрофизических свойств соединений от метода и условий их синтеза, а также последующей обработки образцов. А можно ли добиться того, чтобы не было этой зависимости, т.е. независимо от условий и метода синтеза при определенной обработке электрофизические свойства соединений будут одинаковыми? Другими словами, насколько выявленная зависимость электрофизических свойств соединений от методов их синтеза является устойчивой и не исчезнет после нескольких циклов заряд-разряд?

2. В литературном обзоре указано, что для характеризации различных твердых растворов используется метод ЯМР при вращении образца под магическим углом. Почему автор этот метод не использовал в своей работе? Наверное, этот метод

упростил/подтвердил деконволюцию компонентов спектров ЯМР ^{19}F в ряде образцов?

3. Можно также посоветовать использовать методы релаксационной спектроскопии ЯМР для характеризации ионной подвижности.

4. Стр. 74 (диссерт.). Написано: «Кривые плавкости с тремя максимумами конгруэнтного плавления, приведенные Дональдсоном и Сениором [152], вероятно, содержат артефакты». Что автор имеет в виду? Артефакт может означать ошибки человека, а также нечто выдающееся, сделанное человеком?

5. Рис.1 (автореферат). Написано: «Исследованы ионные движения в эвтектических композитах $10PbF_2$–$90SnF_2$, полученных различными способами в сравнении с SnF_2, PbF_2, $PbSnF_4$ и флюоритовой фазой $16PbF_2$–$84SnF_2$. Установлено, что форма спектров ЯМР ^{19}F перечисленных образцов (рисунок 1) и ход их температурных трансформаций являются сходными, отличаясь величинами анизотропии магнитного экранирования ионов фтора и энергиями активации их локальных и трансляционных движений». Но на рис.1 приведены температурные зависимости только для одного образца, полученного механохимическим способом.

6. Рис.2 (автореферат). Написано: «(100-x)$PbSnF_4$–xMiF». Что такое Mi?

7. В тексте автореферата автор упоминает большое количество физических методов анализа полученных образцов. Тем не менее, в тексте автореферата присутствуют только результаты исследований методами ЯМР и импедансной спектроскопии. Возможно, стоило бы добавить пару абзацев с данными рентгеновских или термогравиметрических исследований, тем более, что одно из выносимых на защиту положений содержит анализ фазовой диаграммы и фазовых равновесий.

8. В автореферате следовало бы больше места уделить описанию наиболее значимых методик синтеза, что позволило бы выгодно акцентировать внимание на впервые полученных автором суперионных составов твердых растворов.

9. Заключение (автореферат и диссертация) в пункте 5. Написано: «…подвижности во впервые полученных кристаллических…». Наверное, нужно вместо «во впервые» использовать «впервые»?

Указанные замечания не влияют на высокую оценку общего уровня диссертации И.А. Телина и носят уточняющий и дискуссионный характер. Судя по содержанию представленного материала, автор обладает широким кругозором и высокой научной квалификацией, т.к. смог не только синтезировать разными способами высококачественные образцы, но и использовать для характеристики физико-химических свойств полученных образцов данные, полученные разными экспериментальными методами (ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный и термохимический анализы, импедансная спектроскопия), разумно интерпретировать все полученные данные и предлагать механизмы объяснения тех или иных свойств исследуемых систем.

Диссертационная работа изложена на 152 страницах, включает 54 рисунка, 2 схемы и 11 таблиц. Работа состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, четырех глав (литературный обзор, экспериментальная часть и две главы посвящены результатам исследования), заключения и списка цитируемой литературы, который насчитывает 256 работ. Принципиальных замечаний по оформлению диссертации нет, текст написан ясно и четко, хотя и имеются орфографические ошибки, как в самой диссертации, так и в автореферате.

Диссертационная работа Ильи Александровича Телина является законченной научно-квалификационной работой, содержащей новое решение актуальной научной задачи – поиск и характеризация перспективных материалов (твердотельных химических источников тока) на основе дифторидов свинца и олова, имеющей существенное значение для специальности 1.4.4. Физическая химия. Автореферат и научные публикации правильно и полностью отражают содержание диссертации. Считаю, что работа «И.А. Телина «**Твердые растворы на основе дифторидов свинца и олова: синтез, ионная подвижность и электрофизические свойства**» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (пункты 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 в действующей редакции), а ее автор, Илья Александрович Телин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Оппонент, д.ф.-м.н. (специальность - 02.00.04 – физическая химия (1.4.4.),
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, http://www.niic.nsc.ru.
20.10.2022

Подпись Козловой С.Г.
/Филатов С.Ю.
Секретарь ИНХ СО РАН
10 2022 г.