

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

А.И. Титков

25 октября 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Телина Ильи Александровича «Твердые растворы на основе дифторидов свинца и олова: синтез, ионная подвижность и электрофизические свойства», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа И.А. Телина посвящена установлению 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 перспективных функциональных материалов. Интерес к этим объектам вызван тем, что они обладают высокой анионной проводимостью, достигающей $10^{-2} - 10^{-3}$ См/см в диапазоне температур 300 – 450 К, и могут быть использованы в аккумуляторах, химических сенсорах, суперконденсаторах и других твердотельных электрохимических устройствах. Получение новых суперионных проводников и оптимизация их характеристик требует лучшего понимания факторов (характер и степень разупорядочения решетки, размер и концентрация мобильных ионов, ионная поляризуемость, характер межионных взаимодействий и др.), влияющих на процесс переноса заряда, выявления относительного вклада этих факторов в величину электропроводности, что является *актуальной* задачей в области ионики твердого тела. Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что в Институте химии ДВО РАН в лаборатории оптических материалов проводятся систематические работы по синтезу и изучению фторсодержащих соединений свинца(II) и олова(II), которые могут являться основой для наиболее перспективных направлений при поиске ионных проводников среди тройных систем.

Исследования физических свойств суперионных фаз соединений на основе дифторидов олова и свинца проводились с применением методов ДТА, порошковой рентгеновской дифракции, ЯМР ^{19}F , ^7Li и импедансной спектроскопии. Спектроскопия ЯМР является эффективным современным методом исследования, позволяющим получать информацию об ионной динамике и характере ионных движений в твердом электролите. Научная ценность исследований методом ЯМР определяется возможностью прямого разделения эффектов локальной и вращательной диффузии, не связанных с переносом заряда, и трансляционной диффузии ионов, ответственной за возникновение и величину ионной проводимости во фторидных системах, определения корреляционных частот движений каждого типа ионов. Анализ данных ЯМР, полученных в широком температурном интервале, в сопоставлении с электрофизическими характеристиками, позволил автору установить закономерности, связывающие виды ионных движений, корреляционные частоты и энергии активации с составом исследованных соединений. При использовании различных методик были синтезированы 28 твердых растворов и кристаллических фаз (в том числе 19 полученных **впервые**). Методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии впервые выявлены составы с высокой ионной подвижностью и удельной проводимостью ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см). Исследованные в работе твердые растворы фторидов, содержащие ионы Pb^{2+} и Sn^{2+} , демонстрируют весьма значимые электрофизические свойства в сравнении с исходными, что расширяет класс суперионных ионных проводников, перспективных для конструирования различных электрохимических устройств.

Структура диссертационной работы включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, две главы, посвященные исследованию систем, содержащих дифториды олова и свинца, а также заключение и список литературы.

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна данной работы, приведены положения, выносимые автором на защиту. Представлен список конференций, на которых были апробированы результаты проведенных исследований.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Рассмотрены строение, ионная подвижность и проводимость соединений PbF_2 , SnF_2 , MSnF_3 , MSn_2F_5 (M – щелочные металлы, NH_4 , Tl(I)), MSnF_4 (M – Pb, Ba, Sr), твердых растворов на их основе в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}$ (M – щелочной катион), $\text{PbF}_2\text{--MF}_2$ (M – Mg, Ca, Ba, Sr, Cd), $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$, $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4$, $\text{MF}_2\text{--SnF}_2$. Большое внимание уделено особенностям спектров ЯМР ^{19}F соединений и твердых растворов, исследованию ионных движений. Подробно рассмотрены известные способы синтеза соединений и твердых растворов с участием

дифторидов свинца и олова - осаждение из раствора, твердофазный и механохимический синтез. На основании обзора литературных данных поставлена цель проведенного исследования и сформулированы его задачи.

Во второй главе представлены применявшиеся в работе методики, методы исследования состава и свойств синтезированных веществ. Рассмотрены и описаны способы синтеза исследованных твердых растворов, кристаллических фаз и соединений, используемых в качестве прекурсоров для их получения. Рассмотрены методы ядерного магнитного резонанса, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, импедансной спектроскопии, а также дифференциального термического анализа.

В третьей главе представлены результаты исследований ионной подвижности и проводимости в стехиометрических фазах и твердых растворах, содержащих дифторид олова. В первом разделе этой главы описано исследование фазовой диаграммы системы $\text{SnF}_2\text{-PbF}_2$, определены координаты областей твердых растворов и области эвтектики. Исследованы ионные движения в эвтектических системах состава $10\text{PbF}_2\text{-90SnF}_2$, полученных различными способами в сравнении с SnF_2 , PbF_2 , PbSnF_4 и флюоритовой фазой $16\text{PbF}_2\text{-84SnF}_2$.

Во втором разделе этой главы на основании анализа данных ЯМР ^{19}F , ^7Li , полученных при исследовании PbSnF_4 , допированного фторидами щелочных металлов, рассмотрен характер ионной подвижности при вариациях температуры.

В третьем разделе рассмотрена ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном CaF_2 . По данным ЯМР ^{19}F локальные движения в допированных образцах начинаются при более низких температурах, чем в PbSnF_4 , хотя переход всех ионов к диффузии заканчивается при более высоких температурах, чем в исходном соединении. Отмечено, что высокая ионная проводимость кристаллических фаз в системе $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$ при комнатной температуре ($\sim 10^{-3}$ См/см) позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения функциональных материалов.

В четвертом разделе приведены результаты исследования методами ЯМР ^{19}F и электрохимического импеданса ионной подвижности и электрофизических свойств твердых растворов с флюоритовой структурой, **впервые** полученных механохимическим способом в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$. Установлено, что энергия активации локальных движений ионов фтора по данным ЯМР ^{19}F твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ существенно снижена по сравнению с $\beta\text{-PbF}_2$. Показано, что в разупорядоченных флюоритовых фазах твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ трансляционная диффузия ионов фтора обеспечивает высокую проводимость, зависящую от концентрации и природы ионов Sn^{2+} и Sb^{3+} в образце. Установлено, что уменьшение

проводимости твердого раствора при внедрении ионов Sb^{3+} в структуру $PbSnF_4$ происходит за счет кулоновского захвата высокоподвижных анионов фтора, расположенных между катионными слоями Sn^{2+} и Pb^{2+} , участвующими в ионном транспорте. Высокая проводимость образцов в системах $PbF_2-SnF_2-SbF_3$ и PbF_2-SbF_3 ($> 10^{-2}$ См/см, $T = 400 - 450$ К) указывает на их принадлежность к классу суперионных проводников.

Четвертая глава содержит результаты исследований ионной подвижности и проводимости во флюоритовых твердых растворах в тройных системах PbF_2-BiF_3-MF ($M = Na, K, Rb, Cs$). Рассмотрены факторы, определяющие число локально мобильных ионов фтора и ионов, вносящих вклад в ионную проводимость при данной температуре. Исследования электрофизических свойств в этих системах показывают, что величина проводимости определяется природой и концентрацией фторидов щелочных металлов. Наиболее высокой проводимостью обладает твердый раствор, содержащий ионы рубидия, размеры которого являются оптимальными для формирования канала проводимости. Установлено, что проводимость твердых растворов в системах PbF_2-BiF_3-MF ($M = K, Rb$) превышает 10^{-2} См/см, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы при создании материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

Научная новизна и практическая ценность работы не вызывают сомнений. Большинство представленных научных результатов получены впервые и вносят значительный вклад в создание новых функциональных материалов. Выявленные закономерности, определяющие величину ионной проводимости, а также связь между данными ЯМР и характером ионных движений в рассмотренных соединениях и твердых растворах, могут быть использованы для поиска суперионных проводников в других фторидных системах.

Достоверность полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их воспроизводимостью, применением широкого перечня взаимно дополняющих методов исследования, таких как: ЯМР, импедансная и ИК спектроскопия, рентгенофазовый, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ. Интерпретация и обсуждение полученных экспериментальных данных проведены на высоком научном уровне с использованием современных представлений о процессах диффузии ионов и ионного транспорта в твердом теле. Температурные границы существования исследуемых твердых растворов и кристаллических фаз контролировались методами ДСК и ЯМР.

Диссертация хорошо оформлена, логично построена и изложена современным научным языком на 152 страницах, иллюстрирована большим числом схем, рисунков (56)

и таблиц (11). Список литературы содержит 256 наименований, используемых при анализе литературных данных и обсуждении оригинальных результатов. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде семи выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки). Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основное содержание диссертации отражено в 16 публикациях, в том числе в 7 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в базы WoS и Scopus.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа Телина И.А. соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств вещества, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

По работе можно сделать **несколько замечаний:**

1. Представляются неудачными обозначения химических соединений, сделанные в главах 3 и 4 римскими цифрами (I - XVIII), поскольку в процессе чтения приходится искать соответствующую расшифровку в тексте. Более того, цифровые обозначения формул (I - V) в главах 3 и 4 соответствуют различным составам.
2. В тексте диссертации сказано, что образец E2 был получен сплавлением смеси фторидов в стеклоуглеродном тигле при температуре 500 – 600 °С в течение 5 минут с последующей закалкой, однако не указана скорость закалки. Образец MC, полученный механической активацией смеси 16 мол.% PbSnF₄ и 84 мол.% SnF₂, отличается по составу от образцов E1-E3, поэтому не ясна правомерность сравнения свойств этих образцов.
3. Одним из наиболее интересных результатов работы является обнаружение высокой ионной проводимости при введении 10% LiF в PbSnF₄. Однако, в работе не обсуждается, с чем связан этот эффект. Если образуются твердые растворы, то не ясно, в какие положения кристаллической структуры PbSnF₄ входят катионы лития и как происходит их миграция? Почему доля подвижных катионов лития составляет не более 4%? С чем связана неизменность характера температурной зависимости и энергии активации проводимости фторидных проводников при появлении новых

носителей?

4. Не ясно, чем объясняются аномально низкие значения энергии активации проводимости твердых растворов $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$ (0.07 - 0.08 эВ в диапазоне температур 343-453 К), учитывая, что ионный перенос осуществляется по относительно большеразмерным анионам фтора.
5. Вывод 3 сформулирован неудачно: из этого вывода можно лишь констатировать, что механическая обработка приводит к уменьшению проводимости материалов вследствие их частичного разложения.
6. К сожалению, в работе не приведены данные рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии синтезируемых соединений и твердых растворов на их основе, а также данные термического анализа, хотя в тексте есть ссылки на эти результаты.
7. Данные по проводимости $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-CsF}$ - содержащих соединений, полученных в виде спрессованных образцов и из расплава (рис. 4.12 диссертации и рис. 8 автореферата), существенно отличаются по величинам проводимости и энергиям активации. С чем авторы связывают такое различие экспериментальных данных?
8. Известно. Что на поверхности фторсодержащих систем возможно образование оксифторидной фазы. Определялось ли ее наличие и возможное влияние на электротранспортные свойства?
9. Имеется ряд неудачных фраз, таких как “Зависимость числа междоузельных фторов $n(\text{Fi})\text{-Pb}$ от x того же порядка, что и $y = 3x$ (с.29)”, “композиции на основе $\beta\text{-PbF}_2$ ”, “вакансии VF” (с.39), “благодаря планетоподобному движению”(с.57), “Основных материалов рабочих тел и размольных емкостей восемь: ...”(с.57), “Для преодоления диффузионного фактора нами была применена мельница.” (с.62).

Сделанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Телина И.А. Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся синтезом и исследованием ионных проводников: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и др.

В целом диссертационная работа Телина И.А. представляет собой законченное

научное исследование, посвященное изучению процессов ионного переноса в твердых растворах и кристаллических фазах переменного состава на основе дифторидов олова и свинца. По актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения и научной значимости диссертация Телина И.А. соответствует требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г № 842 (в действующей редакции), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой решена важная научная задача по синтезу и изучению новых суперионных проводников. Данная работа вносит определенный вклад в развитие научного направления физической химии, включающего вопросы экспериментального исследования диффузионной подвижности и ионного транспорта в твердых растворах, содержащих фториды олова и свинца, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы, а ее автор – Телин Илья Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Отзыв на диссертацию обсужден на семинаре лаборатории ионики твердого тела Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (протокол № 9 от 20.10.2022).

Пономарева Валентина Георгиевна
Ведущий научный сотрудник
лаборатории ионики твердого тела
ИХТТМ СО РАН

доктор химических наук
e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru,
тел: (383) 233-24-10 *1211.

Почтовый адрес: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18. ИХТТМ СО РАН.
24.10.2022

Подпись В.Г. Пономаревой заверя
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
д.х.н. Т.П. Шахтшнейдер
e-mail: shah@solid.nsc.ru, тел. (383