

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.145.01
на базе **Федерального государственного бюджетного учреждения науки**
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
(**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 24 ноября 2022 г. № 13

о присуждении Телину Илье Александровичу, гражданину России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Телина И.А. «Твердые растворы на основе дифторидов свинца и олова: синтез, ионная подвижность и электрофизические свойства» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 15 сентября 2022 г. (протокол № 11) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданным на базе **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)**, 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ №561/нк от 03 июня 2021 г.

Соискатель, Телин Илья Александрович, 20.08.1990 года рождения, гражданин России, в 2012 г. окончил **Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ)** по специальности «**Основные процессы химических производств и химическая кибернетика**».

В период с 2 июня 2012 г. по 2 июня 2016 г. Телин Илья Александрович обучался в очной аспирантуре по специальности 1.4.4. Физическая химия **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)**.

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории химической радиоспектроскопии **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)**, ведомственная принадлежность – **Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**.

Диссертация выполнена в лаборатории химической радиоспектроскопии **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)**.

Научный руководитель: д.х.н. Кавун Валерий Яковлевич, главный научный сотрудник лаборатории химической радиоспектроскопии **Федерального**

государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

ОППОНЕНТЫ:

1. Козлова Светлана Геннадьевна, гражданка РФ, д.ф.-м.н. (1.4.4. Физическая химия), заведующая лабораторией физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).
2. Сорокин Николай Иванович, гражданин РФ, к.ф.-м.н. (1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов), ведущий научный сотрудник Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) в своем положительном отзыве, подписанном ведущим научным сотрудником лаборатории ионики твердого тела, д.х.н. Пономаревой Валентиной Георгиевной (протокол № 9 от 20.10.2022 г.), и утвержденном заместителем директора по научной работе ФГБУН ИХТТМ СО РАН, к.х.н. Титковым Александром Игоревичем, отметила, что диссертационная работа Телина И.А. 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. Получение новых суперионных проводников и оптимизация их характеристик требует лучшего понимания факторов, влияющих на процесс переноса заряда, выявления относительного вклада этих факторов в величину электропроводности, что является **актуальной** задачей в области ионики твердого тела. **Научная новизна и практическая значимость** работы не вызывают сомнений. Основные представленные научные результаты получены впервые и вносят определенный 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.

Соискатель имеет 16 публикаций (7 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, и 9 тезисов научных конференций).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. В.Я. Кавун, А.И. Рябов, И.А. Телин, А.Б. Подгорбунский, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков, В.К. Гончарук. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном фторидом щелочного металла, по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. № 2. С. 292 – 296.
2. V.Ya. Kavun, N.F. Uvarov, V.K. Goncharuk, E.B. Merkulov, A.S. Ulikhin, I.A. Telin, V.I. Kharchenko. Ion mobility and transport properties of fluorite-type solid solutions in the $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ systems ($M = \text{Rb, Cs}$) according to NMR and conductivity data // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 17 – 22.
3. V.Ya. Kavun, I.A. Telin, M.M. Polyantsev, A.B. Slobodyuk, V.K. Goncharuk, V.I. Sergienko, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin. Transport properties of solid solutions $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ prepared by solid state technique // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 186 – 191.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н., проф. **Чижика В.И.** – профессора кафедры ядерно-физических методов исследования ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»;
2. д.х.н. **Денисовой Т.А.** – главного научного сотрудника лаб. квантовой химии и спектроскопии ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН;
3. д.х.н. **Косовой Н.В.** – ведущего научного сотрудника, руководителя группы материалов для металл-ионных аккумуляторов ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН;
4. д.х.н. **Лапиной О.Б.** – вед. научного сотрудника группы ЯМР спектроскопии в твердом теле ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
5. д.х.н., проф., Заслуженного деятеля науки РФ **Воронова В.К.** – профессора-консультанта отделения прикладной математики ФГАОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»;
6. д.х.н. **Федорова П.П.** – главного научного сотрудника ФГБУН Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н., проф. **Чижика В.И.** отмечено, что: «Анализ данных ЯМР, полученных в широком температурном интервале, в сопоставлении с электрофизическими характеристиками позволил установить закономерности, связывающие виды и энергии активации ионных движений с составом исследованных соединений. Из приведенной в автореферате таблицы... следует, что изученные в работе твердые растворы демонстрируют улучшенные электрофизические свойства на фоне исходных дифторидов свинца и олова, а также ряда двойных систем с их участием, что расширяет класс суперионных проводников...». В отзыве д.х.н. **Денисовой Т.А.** отмечено, что: «Автором *впервые* синтезированы и исследованы кристаллические фазы PbSnF_4 , допированные фторидами щелочных металлов, а также фторидами кальция и сурьмы(III). Полученные композиты и твердые растворы имели значения

электропроводности порядка 10^{-2} См/см при 400 К, анализ проводящих характеристик позволил выявить оптимальные составы по типу и количеству допирующего катиона». В отзыве д.х.н. **Косовой Н.В.** отмечено, что «Проделан значительный объем экспериментальной работы, получена новая информация об областях существования твердых растворов в тройных системах, включающих PbF_2 и SnF_2 , особенностях ионной динамики в них и их электрофизических свойствах». В отзыве д.х.н. **Воронова В.К.** отмечено, что «Диссертационная работа Телина И.А. является научно-квалификационной работой, в процессе выполнения которой экспериментально разработаны методологические подходы, позволяющие использовать метод ЯМР ...при синтезе новых электролитов...Совокупность выполненных исследований следует рассматривать как решение научной задачи».

В отзывах на автореферат имеются замечания и вопросы:

В отзыве д.х.н., проф. Чижика В.И.: 1. «...следовало бы в автореферате привести описание методик синтеза исследованных образцов...». 2. «...автор использует неоптимальную формулировку «На защиту выносятся», что привело к невольному «перемешиванию» положений, выносимых на защиту (в которых присутствует необходимая потенциальная дискуссионность), и перечня результатов». 3. «Не указаны характеристики использованной ЯМР-аппаратуры и методики интерпретации спектров...». 4. «...в автореферате имеется некоторое количество стилистически неудачных фраз...». В отзыве д.х.н. Денисовой Т.А.: 1. «К сожалению, в тексте автореферата присутствуют опечатки, синтаксические ошибки и смысловые неточности...». 2. «...почему на температурных зависимостях электропроводности... возникают перегибы?». 3. «Чем обусловлена «динамическая неоднородность фторидной подрешетки в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$?». В отзыве д.х.н. Косовой Н.В.: 1. «Действительно ли фториды, в которых перенос заряда осуществляют ионы фтора, используют в твердотельных металл-ионных аккумуляторах?» 2. «В автореферате говорится о трех методах синтеза твердых растворов, но во 2-й главе о них нет ни слова. Какой тип мельницы используется в ходе механической активации?» 3. «Не понятен принцип подбора добавок... Говорится просто о гомо- и гетеровалентных добавках». 4. «Полученные соединения названы твердыми растворами, композитами и допированными соединениями. В чем разница? В автореферате отсутствуют данные рентгенофазового анализа». 5. На с. 9: «...в ряде случаев имеется возможность стабилизации высокотемпературных высокопроводящих фаз». Что это за случаи?». В остальных отзывах на автореферат замечаний нет.

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что предложенные специалисты обладают высокой квалификацией в области получения и исследования твердых электролитов, а также изучения ионной подвижности и электрофизических свойств материалов. В частности, одной из областей научных интересов ведущей организации являются исследования в области изготовления аккумуляторных

батарей, химических источников тока, а также твердых электролитов и электродных материалов. Оппоненты, в свою очередь, являются ведущими специалистами в области химии твердого тела и ионики твердого тела, кроме того, д.ф.-м.н. Козлова С.Г. – признанный специалист в исследованиях неорганических соединений методом ЯМР, а к.ф.-м.н. Сорокин Н.И. непосредственно занимается изучением электрофизических свойств фторидных систем с участием дифторидов PbF_2 и SnF_2 .

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- среди синтезированных 28 твердых растворов и кристаллических фаз (в том числе 19 новых) на основе дифторидов свинца и олова, впервые **выявлены** объекты с высокой ионной подвижностью и проводимостью (в том числе и при комнатной температуре), на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы, перспективные в качестве ТЭЛ для электрохимических устройств;
- **установлена** зависимость между термической предысторией образцов и характером ионной подвижности в эвтектических композитах состава $90\text{SnF}_2\text{--}10\text{PbF}_2$ и твердом растворе $84\text{SnF}_2\text{--}16\text{PbF}_2$ в области температур 150–420 К. По предварительным данным проводимость монофазного образца достигает 5.2×10^{-3} См/см, а композита – 3.6×10^{-3} См/см при температуре около 400 К;
- **установлены** корреляции между составом образца, характером ионной подвижности и электрофизическими свойствами кристаллических фаз в системах $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$, $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), твердых растворов в тройных системах $\text{MF--PbF}_2\text{--BiF}_3$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, удельная проводимость которых достигает значений $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см при 400–450 К;
- впервые методами ЯМР ^{19}F и импеданса на примере твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Sb}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ **показано**, как механическая обработка влияет на ионную подвижность и проводимость: с увеличением времени помола исходного образца до 15 часов вследствие локального разогрева происходит частичное разложение образца, что приводит к уменьшению подвижности и проводимости ($4.5 \times 10^{-2} \rightarrow 1.8 \times 10^{-2}$ См/см, $T = 420$ К).

Теоретическая значимость работы заключается в том, что получены новые данные, способствующие дальнейшему развитию научного направления физической химии, связанного с вопросами исследования ионной подвижности и электрофизических свойств неорганических объектов разной природы, на основе которых могут быть синтезированы новые функциональные материалы; полученные данные ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании кристаллических и аморфных фторосодержащих объектов.

Практическая значимость результатов исследования выражается в том, что примененные в работе методы синтеза твердых растворов и кристаллических фаз с высокой ионной проводимостью могут быть использованы при синтезе аналогичных объектов в

других фторидных системах. Высокие значения фторид-ионной проводимости изученных в работе соединений и твердых растворов позволяют использовать их в качестве перспективных компонентов для получения ТЭЛ, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах. Выявленные закономерности, определяющие величину ионной проводимости и связь между данными ЯМР и характером ионных движений в рассмотренных соединениях и твердых растворах, могут применяться для поиска суперионных проводников в других системах.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования; хорошей воспроизводимостью результатов; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных; публикацией результатов исследования в рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора заключался в анализе научной литературы по теме исследования, планировании работы, синтезе исследуемых объектов, обработке и систематизации данных ЯМР. Автором были обобщены полученные результаты и подготовлены материалы для статей и докладов на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Телин И.А. дал исчерпывающие ответы.

На заседании 24 ноября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Телину Илье Александровичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе актуальных задач в области исследований ионной подвижности и электрофизических свойств неорганических фторидов и расширение класса объектов, обладающих высокими значениями фторид-ионной проводимости, перспективных для применения в качестве компонентов электрохимических устройств.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 21 доктор наук, в том числе 14 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 7 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение ученой степени – 22, «против» - 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель
диссертационного совета Д 24.1.145.01
академик

Сергиенко Валентин Иванович

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.

Бровкина Ольга Владимировна

26 ноября 2022 г.