

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт

механохимии Сибирского
академии наук

____ Н.З. Ляхов

2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Полянцева Михаила Михайловича** *«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 установлению взаимосвязи между характером ионных движений, фазовыми переходами (ФП), структурой и величиной ионной проводимости в новых фторидных комплексных соединениях трехвалентной сурьмы различного состава и твердых растворах, содержащих трифторид висмута, поиску среди них соединений, перспективных для получения новых функциональных материалов. Интерес к этим соединениям вызван тем, что они обладают высокой анионной проводимостью, достигающей 10^{-2} См/см в диапазоне температур 300 – 500 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 (состав и структура соединения, природа носителей заряда, механизм диффузии), влияющих на процесс переноса зарядов, выявления относительного вклада этих факторов в величину ионной электропроводности, что является *актуальной* задачей в области ионики твердого тела.

Из 28 изученных в диссертации соединений 24 ранее не исследовались, что вместе с применением такого современного метода изучения ионной подвижности, как ЯМР определяет научную *новизну* рассматриваемой работы. Метод ЯМР позволяет получать важную информацию о строении соединения, перестройке структуры при фазовых переходах, наличии и концентрации дефектов кристаллической решетки, характере ионных движений и энергии их активации. Анализ данных ЯМР, полученных в широком температурном интервале, в сопоставлении с электрофизическими характеристиками позволил автору установить закономерности, связывающие виды, корреляционные частоты и энергии активации ионных движений с составом исследованных соединений.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и двух глав, посвященных исследованию соединений в системах, содержащих трифторид сурьмы и висмута. Работа изложена на 144 страницах, включает 62 рисунка, 11 таблиц и имеет список цитируемой литературы из 169 наименований. *Во введении* отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. Рассмотрены кристаллические структуры, особенности спектров ЯМР, термические свойства, ионная подвижность и проводимость в комплексных фтороантимонатах и фторовисмутатах. Определены соединения, перспективные в качестве основы для получения новых суперионных

проводников. На основании обзора поставлена цель исследования и сформулированы его задачи.

Во второй главе описаны применявшиеся в работе методы исследования состава и свойств соединений: ядерный магнитный резонанс, дифференциально-термический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, метод импедансной спектроскопии. Описаны методы синтеза исследованных соединений.

В третьей главе представлены результаты исследований ионной подвижности и проводимости в комплексных фтороантимонатах. Основное внимание уделено тетрафтороантимонатам $MSbF_4$, $M^I_xM^{II}_{1-x}SbF_4$ и гексафтородиантимонатам MSb_2F_7 , $M^I_xM^{II}_{1-x}Sb_2F_7$ (M , M^I , M^{II} – одновалентный катион), кроме того, рассмотрены соединения $Cs_3Sb_4F_{15}$ и $CsRb_2Sb_4F_{15}$. Все соединения исследуются впервые, особо следует отметить анализ ионной подвижности в соединениях $LiSbF_4$ и $LiSb_2F_7$, завершающий исследование ионной подвижности в соответствующих рядах. Для указанных соединений получены спектры ЯМР ^{19}F при разных температурах, трансформация спектров ЯМР при вариациях температуры связана с изменением динамического состояния резонирующих ядер во фторидной подрешетке, сделаны выводы о характере ионных движений и их корреляционных частотах. Установлено, что частоты ионных движений, величины ионной проводимости, температуры фазовых переходов в соединениях со смешанными катионами существенно зависят от состава образца. Наиболее высокой проводимостью $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см при 450–500 К обладают высокотемпературные β -модификации $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$ ($M = Rb, NH_4$). Проводимость обеспечивается диффузией ионов фтора и аммония. Диффузия сохраняется и после охлаждения образца за счет стабилизации суперионной фазы в метастабильном состоянии. Высокотемпературные фазы $Cs_{(1-x)}K_xSb_2F_7$, $Cs_{1-x}(NH_4)_xSb_2F_7$ и $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ также являются суперионными, их проводимость достигает значений $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ См/см при температурах 463–483 К.

Четвертая глава содержит исследование ионной подвижности и проводимости во флюоритовых твердых растворах в системах $\text{KF}-\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2-\text{BiF}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Cd}$), $\text{M}^{\text{I}}\text{F}-\text{PbF}_2-\text{BiF}_3$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{KF}-\text{ZrF}_4-\text{BiF}_3$. Исследованы факторы, определяющие число локально мобильных ионов фтора и ионов, вносящих вклад в ионную проводимость при данной температуре. Установлено, что соединения характеризуются высокой ионной проводимостью, величина которой определяется природой и концентрацией допирующего металла. На основании модели Бломбергера-Перселла-Паунда проведен анализ температурного изменения ширины линии ЯМР ^{19}F , определена температурная зависимость коэффициента диффузии и электропроводности по данным ЯМР, находящаяся в хорошем согласии с результатами измерений методом импедансной спектроскопии. Анализ полученных данных показывает, что ионный радиус металла оказывает влияние на параметр ячейки твердого раствора и температуру перехода фторид-ионов к диффузии, тогда как поляризуемость допанта сказывается на интенсивности локальных ионных движений при низких температурах. Наиболее высокой подвижностью ионов и проводимостью характеризуются твердые растворы составов $\text{K}_{(0.5-x)}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$ и $\text{M}^{\text{I}}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$, $x = 0.05, 0.09$ ($\approx 10^{-2} - 10^{-3}$ См/см выше 450 К), что указывает на возможность их использования в качестве твердых электролитов.

Научная новизна и практическая ценность работы не вызывают сомнений, так как большинство представленных исследований проведены впервые и вносят значительный вклад в развитие научного направления физической химии, включающего вопросы экспериментального исследования диффузионной подвижности, ионного транспорта, фазовых переходов и строения кристаллических соединений и твердых растворов, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы. Выявленные закономерности могут быть использованы при поиске новых суперионных проводников в двойных и тройных фторидных системах.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде шести выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

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, рентгеноструктурный, рентгенофазовый, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ.

В качестве *замечаний* и вопросов по работе можно отметить следующие:

1. Для фаз фтороантимонатов со смешанными катионами не всегда четко указано, какую структуру имеет исследуемое соединение. Например, из описания структуры соединения $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ ясно, что катионы калия и рубидия занимают одни и те же позиции, и можно ожидать, что соединение является твердым раствором и будет наследовать структуру $KSbF_4$ или $RbSbF_4$. Действительно, дифрактограмма соединения близка к $RbSbF_4$, однако этот факт упомянут только в главе 2 (экспериментальная часть).

2. В выводах 2-4 указано, что доминирующим видом ионной подвижности в высокотемпературных фазах $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$ ($M = Rb, NH_4$) и $Cs_{1-x}M_xSb_2F_7$ ($M = K, Rb, NH_4$) является диффузия ионов фтора и аммония. Как проводилась оценка вклада диффузии каждого из этих ионов в общую проводимость?

3. Так как радиус катионов NH_4^+ близок к по величине к радиусу катиона K^+ , то можно ожидать, что катионы калия будут также вносить существенный вклад в общую проводимость указанных выше материалов. Тем не менее, такая возможность в работе не обсуждается.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Полянцева М.М. изложены в 17 работах, в числе которых 5 статей в

центральных рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, 6 статей в зарубежных журналах, 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Соответствие работы научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «физическая химия» (п.1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»; п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»).

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Заключение. В целом работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное процессам ионного переноса во фтористых соединениях сурьмы и висмута. В работе выявлена взаимосвязь между составом, строением, характером ионных движений и ионной проводимостью в перспективных для практического применения новых комплексных фтороантимонатах(III) с гетероатомной катионной подрешеткой и твердых растворах в системах на основе трифторида висмута. 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.

Диссертационная работа Полянцева Михаила Михайловича полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Поляnceв М.М. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден на семинаре Лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (протокол № 7 от 06.10.2017).

вед. н.с. лаборатории
неравновесных твердофазных систем
ИХТТМ СО РАН
д.х.н. Пономарева Валентина Георгиевна
e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru,
тел: (383) 233-24-10 *1529.

06.10.2017.

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

Подпись В.Г. Пон
Ученый секретарь
д.х.н. Т.П. Шахт
e-mail: shah@solid

06.10.2017.

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

