

ВІДГУК

офіційного опонента СОКОЛЬСЬКОГО Георгія Володимировича
на дисертаційну роботу НАГОРНОГО Антона Артуровича
на тему: «Особливості переносу заряду у фторидпровідних фазах
 $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M = K, Rb, Sr, Ba, Nd, Sm$)», поданої до захисту на
здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за
спеціальністю 102 «Хімія»

Актуальність теми дисертаційної роботи. Актуальність дисертаційного дослідження обґрунтовується потребою в розробці інноваційних технологій зберігання енергії. На тлі стрімкого розвитку електроніки, електротранспорту та зеленої енергетики зростає попит на джерела живлення, які б поєднували високу питому густину енергії, безпечність та екологічність. У цьому контексті фторид-іонні батареї (ФІБ) є перспективною альтернативою традиційним літій-іонним акумуляторам, оскільки вони здатні забезпечувати значно вищу об'ємну енергетичну густину. Основною перешкодою на шляху до комерціалізації ФІБ є відсутність стабільних та високоефективних твердих електролітів, що забезпечують оборотне перенесення фторид-іонів. Таким чином, дослідження, спрямовані на пошук та оптимізацію фторид-провідних матеріалів, мають не лише теоретичне, а й значне практичне значення для створення нового покоління твердотільних акумуляторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України: «Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії» (№ державної реєстрації 0118U003438, 2018- 25 2022 рр.); «Нові функціональні матеріали для сучасних технологій» (№ державної реєстрації 0122U000842, 2022 р.); «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторид-йонних батарей, паливних комірок та генераторів водню» (№ державної реєстрації 0123U100606, 2023-2027 рр.).

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Автором проведено комплекс досліджень сучасними фізико-хімічними методами, такими як спектроскопія електрохімічного імпедансу, рентгенофазовий аналіз (РФА), сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) та спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР ^{19}F) та ін., що дозволяють створити чітке уявлення про об'єкт дослідження та взаємно доповнюють один іншого. Враховуючи послідовну та логічну структуру дослідження, наукові положення, висновки та рекомендації викладені в роботі є обґрунтованими та достовірними. Дисертаційна робота Нагорного А. А. є оригінальним, комплексним та завершеним дослідженням, виконаним на високому теоретичному й експериментальному рівнях.

Наукова новизна отриманих у дисертації результатів. У дисертації вперше продемонстровано, що часткове заміщення катіонів свинцю катіонами олова у структурі β -PbSnF₄, який є одним з найкращих аніонних провідників, значно підвищує його електропровідність. Фаза складу Pb_{0,86}Sn_{1,14}F₄, завдяки надлишку олова, що має неподілену стереоактивну пару електронів 5s², демонструє найвищу провідність, яка за кімнатної температури (293 K) майже на порядок перевищує показники вихідної сполуки. Крім того, автором встановлено, що заміщення частини катіонів свинцю одновалентними (K⁺, Rb⁺) або тривалентними (Nd³⁺, Sm³⁺) катіонами у нестехіометричній фазі Pb_{0,86}Sn_{1,14}F₄ сприяє подальшому збільшенню електропровідності як в області до так і після зламу на політермах провідності досліджених фаз.

Дослідження також показали, що ізовалентне заміщення частини катіонів стронцію катіонами свинцю у фазах складу Pb_xSr_{1-x}SnF₄ призводить до утворення матеріалів з вищою провідністю, причому залежність провідності від концентрації замісника має екстремальний характер. Максимальна провідність досягається для фази складу Pb_{0,25±0,02}Sr_{0,75±0,02}SnF₄ на межі переходу від структурного типу SrSnF₄ до β -PbSnF₄. У роботі вперше визначено оптимальні умови синтезу стехіометричного SrSnF₄, що вимагає спікання індивідуальних фторидів при температурі вище 623 K. Встановлено, що провідність зразків, які містять домішкові фази, може перевищувати провідність чистої сполуки. Важливим досягненням є також синтез фторидпровідних фаз ізовалентного заміщення Ba_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F₄, де зразок Ba_{0,43}Pb_{0,43}Sn_{1,14}F₄ демонструє провідність, що на порядок перевищує провідність вихідної фази. При цьому, для всіх синтезованих фаз було підтверджено, що числа переносу за аніонами фтору близькі до теоретичних значень (0,97±0,02), що свідчить про незначний внесок електронної складової у загальну провідність.

Практична цінність. Практична цінність дисертаційної роботи полягає в розробці та перевірці нових методик синтезу фторидпровідних фаз зі структурою β -PbSnF₄. Вперше встановлено концентраційні інтервали існування фторидпровідних фаз гетеровалентного заміщення, що є важливою інформацією для науково-технічної спільноти. Ці результати створюють науково-технічне підґрунтя для оптимізації складу та властивостей електродних і електролітних матеріалів у фторид-іонних батареях (ФІБ), а також для розробки нових функціональних матеріалів, що можуть бути використані в різноманітних електрохімічних пристроях. Отримана в ході дослідження інформація про залежність провідності синтезованих фаз від їхнього складу та температури становить самостійну практичну цінність і може слугувати важливим довідковим матеріалом для подальших наукових розробок у галузі матеріалознавства та хімічних джерел струму.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. Основні результати, наукові положення і висновки дисертації достатньо повно висвітлені у 11 наукових публікаціях, з яких одна стаття видана в періодичному виданні, що індексуються у наукометричних базах Web of Science та Scopus (Q3) та чотири статті в українських фахових

виданнях. 6 публікацій є матеріалами конференцій та з'їздів, що свідчить про широке обговорення одержаних наукових результатів. Отримано патент на корисну модель № 153785 заявці № u 2022 01535 від 13.05.2022 р.

Академічна доброчесність. У дисертації та наукових публікаціях за темою дисертації, що відображають основні результати дослідження, не виявлено порушень академічної доброчесності.

Мова та стиль викладення результатів. Дисертація викладена українською мовою на 185 сторінках тексту, з них 136 основного тексту. Наявні анотація (двома мовами), вступ, аналітичний огляд літератури за напрямом дослідження, методики, чотири розділи із результатами власних досліджень, висновки, список використаних джерел на 150 найменувань. Дисертація містить 18 таблиць та 57 рисунків.

У **вступі** відображено актуальність проблематики, сформульовано мету та завдання дослідження, підкреслено наукову новизну дослідження. Також наведено інформацію щодо апробації роботи та публікацій автора за темою дисертації.

Перший розділ відображає огляд літератури, в якому проаналізовано сучасний стан досліджень фторидпровідних електролітів та перспективи їх застосування. Також розкрито особливості йонного переносу заряду у фторидпровідних фазах флюоритової структури, зокрема у фазах складу $M\text{SnF}_4$ ($M = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) та ізоструктурних фазах. Показано вплив стереоактивної неподіленої пари електронів на координацію аніонів фтору навколо катіонів металів та їх структурну нееквівалентність. Описані відомі методи синтезу фторидпровідних фаз. На підставі огляду літератури сформульовано мету та основні завдання дисертаційної роботи.

В **другому розділі** охарактеризовано використані у роботі реактиви, методики синтезу вихідних зразків досліджуваних фаз, методи досліджень структури та провідності.

Третій розділ дисертаційної роботи містить результати досліджень впливу заміщення у нестехіометричній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ частини катіонів свинцю катіонами лужних металів (K^+ , Rb^+) на провідність утворених фаз складу $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ в порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$. Проведено визначення електронної складової провідності фторидпровідних фаз складу $\text{Pb}_{0,86-x}\text{M}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) та особливості розподілу носіїв заряду.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень впливу заміщення частини катіонів свинцю катіонами неодиму та самарію, які характеризуються більш високим ступенем окиснення та, як наслідок, в аніонній підгратці утворюється надлишок аніонів фтору. Проведено визначення електронної складової провідності фторидпровідних фаз складу $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($M = \text{Nd}, \text{Sm}$) та особливості розподілу носіїв заряду за допомогою спектроскопії ядерномагнітного резонансу на ядрах ^{19}F .

П'ятий розділ містить результати досліджень впливу ізовалентного заміщення частини катіонів свинцю катіонами барію у фторидпровідних фазах $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ та катіонів стронцію катіонами свинцю у фторидпровідних

фазах складу $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SnF}_4$. Описано синтез фторидпровідних фаз складу $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SnF}_4$, синтез SrSnF_4 . Проведено дослідження провідності зразків, в тому числі полікристалічних зразків фторидпровідних фаз ізовалентного заміщення. Визначено електронну складову провідності та особливості розподілу носіїв заряду за допомогою спектроскопії ЯМР на ядрах ^{19}F у фазах ізовалентного заміщення.

Шостий розділ описує результати порівняльного аналізу впливу гетеровалентного заміщення частини катіонів свинцю на провідність синтезованих та досліджених фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4\pm x}$ та $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи. До роботи виникли такі зауваження, що не впливають на наукову новизну, практичну цінність, загальну позитивну оцінку роботи в цілому:

1. Було б варто розглянути застосування провідних за фторид-йонами матеріалів у фторид-йонних джерелах струму. Це б суттєво підсилило практичне значення проведених досліджень і є доволі актуальним завданням.
2. З огляду на високу електропровідність фаз $\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см), $\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,66}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,80}$ ($\sigma_{373} = 7,72 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,34$ См/см) та електронну складову провідності, виміряну методом Хебба-Вагнера (як і в інших прикладах в роботі), автор робить висновок про її іонний характер на підставі непрямих вимірювань. Між тим існують прямі методи вимірювання іонної провідності, зокрема описані у публікації авторів *Zelutska B., Ogorelec Z. Electrical conduction and self-diffusion in cuprous selenide// J. Phys. Chem. Solids.-1966.-27, №8-p.957-960.*].
3. Не сформульовано чітко у розділі 2 як визначався елементний склад для синтезованих сполук як в катіонній так і в аніонній підгратці. Метод EDS не є достатньо репрезентативним для таких завдань.
4. Незрозумілою є використана система іонних радіусів елементів в Табл. 6.1 (С. 153).
5. За результатами ЯМР ^{19}F спектроскопії, основний внесок у перенос заряду вносять аніони фтору, що знаходяться у позиції F(3) (міжвузельні аніони). Чи є об'єктивним висновок про перенос заряду від аніонів фтору та внесок їх у провідність на підставі методу ЯМР?
6. Фраза зі С. 55 «На противагу цьому, коли зв'язок йонний, орбітальна гібридизація відсутня....», сформульована неточно (і аналогічні по тексту), потрібно розрізняти у даному випадку або чисто йонний або переважно йонний залежно від контексту.

Висновок про дисертаційну роботу. Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Нагорного Антона Артуровича на тему: «Особливості переносу заряду у фторидпровідних фазах $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Nd}, \text{Sm}$)», поданої до захисту на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 «Хімія»

виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 - 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами згідно Постанови Кабінету Міністрів України №341 від 21.03.22), а здобувач — Нагорний Антон Артурович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук,
професор кафедри
фізичної хімії
Національного технічного
університету України
«Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»



Георгій СОКОЛЬСЬКИЙ

Підпис СОКОЛЬСЬКОГО Г.В. засвідчую.