

ВІДГУК

внутрішнього рецензента **Торчинюка Павла Васильовича**
на дисертаційну роботу **Нагорного Антона Артуровича**
«Особливості переносу заряду у фторидпровідних фазах
 $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M = K, Rb, Sr, Ba, Nd, Sm$)»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Нагорного А.А. спрямована на вирішення одного із актуальних завдань сучасної науки та техніки – розроблення наукових засад хімічного дизайну електродних та електролітних матеріалів хімічних джерел струму нового покоління, до яких, як вважають, належать твердотільні фторид-іонні батареї, що можуть скласти альтернативу сучасним літій-іонним батареям.

Сучасні виклики у сфері енергетики та електроніки вимагають розробки нових високоефективних, безпечних і екологічних технологій зберігання енергії, що поєднують високу питому густину енергії, безпечність, екологічність та стабільність. Фторид-іонні батареї розглядаються як перспективне покоління хімічних джерел струму завдяки високій питомій ємності та об'ємній енергетичній густині, значній термодинамічній напрузі розряду та стабільним характеристикам, що робить їх конкурентними з літій-іонними системами. Ефективність фторид-іонних батарей значною мірою залежить від матеріалів, що використовуються як електроліти. Ключовою умовою їх функціонування є наявність стабільного іонопровідного середовища з високою аніонною провідністю. Особливо перспективними є фториди металів зі структурою флюориту, такі як $PbSnF_4$, які забезпечують високу провідність іонів фтору навіть за кімнатної температури та здатністю утворювати як об'ємні, так і плівкові матеріали. Попри наявні дослідження фторидпровідних фаз, вивчення нестехіометричних $MSnF_4$ та твердих розчинів із заміщенням є обмеженим. Відсутні систематичні дані щодо умов синтезу, структурних особливостей і впливу замісників на провідність, що стримує створення нових ефективних електролітів. Заповнення цієї прогалини є актуальним завданням для розвитку сучасних фторид-іонних батарей та їх практичного застосування. Тому не виникає сумніву, що наукові дослідження у вибраному дисертантом напрямі є актуальними як в теоретичному, так і в практичному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Актуальність дисертаційної роботи Нагорного А.А. підтверджується тим, що вона виконувалася в Інституту загальної та неорганічної хімії

ім. В. І. Вернадського НАН України відповідно до планів науково-дослідних робіт: «Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії» (№ державної реєстрації 0118U003438, 2018-2022 рр.); «Нові функціональні матеріали для сучасних технологій» (№ державної реєстрації 0122U000842, 2022 р.); «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторид-іонних батарей, паливних комірок та генераторів водню» (№ державної реєстрації 0123U100606, 2023-2027 рр.).

Оцінка структури та змісту дисертації. Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, її актуальність, мета та завдання, наукове та практичне значення одержаних результатів логічно пов'язані між собою та розкриті у вступі, основній частині та висновках. Дисертаційна робота складається з анотації, шести розділів, висновків, переліку використаних джерел (150 найменувань). Дисертація викладена на 185 сторінках тексту, що містить 57 рисунків, 18 таблиць.

Анотація викладена українською та англійською мовами повною мірою відображає основні положення дисертації та містить усі необхідні складові.

У **вступі** обгрунтовано тему дисертаційної роботи, її актуальність, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів.

У **першому розділі** представлено літературний огляд за темою дисертаційної роботи, який відображає сучасний стан проблеми. У розділі наведено загальну інформацію щодо сучасних досліджень фторидпровідних матеріалів та перспектив їх застосування. Проаналізовано особливості структури, методи синтезу особливості перенесення заряду в таких матеріалах та розглянуто вплив стереоактивної неподіленої пари електронів на їхні структурні властивості. На основі цього аналізу сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, що передбачають вивчення нових фторидпровідних матеріалів.

В **другому розділі** наведено перелік використаних у роботі матеріалів та методів дослідження. В розділі представлено сучасні фізико-хімічних методів дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), скануюча електронна мікроскопія, спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (ЯМР ^{19}F), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) та Вольтамперометричний метод Хебба-Вагнера. Також наведено детальні методики синтезу вихідних зразків досліджуваних фаз.

У **третьому розділі** дисертаційної роботи наведено результати досліджень впливу часткового заміщення катіонів плюмбуму у

нестехіометричній фазі $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ катіонами лужних металів (K^+ , Rb^+) на провідність утворених фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$.

У *четвертому розділі* наведено результати дослідження впливу заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами рідкісноземельних елементів, які мають вищий ступінь окиснення, що спричиняє утворення надлишку аніонів фтору в аніонній підгратці.

У *п'ятому розділі* наведено результати досліджень впливу часткового заміщення катіонів плюмбуму ізовалентними катіонами барію у фторидпровідних фазах $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ та катіонів стронцію катіонами плюмбуму у фторидпровідних фазах $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SnF}_4$.

Шостий розділ автор присвятив порівняльному аналізу впливу гетеровалентного заміщення катіонів плюмбуму у різних фторидних фазах, а саме вплив гетеровалентного заміщення частини катіонів плюмбуму на провідність синтезованих та досліджених фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4\pm x}$ та $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Висновки є якісно сформульованими відповідно до поставлених задач та отриманих результатів дослідження та є відповідними до основного змісту дисертаційної роботи.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів. Аналіз матеріалів дисертації дає підстави стверджувати, що формулювання мети роботи, використання результатів, отриманих при використанні сучасних фізико-хімічних методів дослідження (спектроскопія електрохімічного імпедансу, рентгенофазовий аналіз (РФА), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (ЯМР ^{19}F), а також всебічний аналіз даних літератури та отриманих експериментальних даних дали змогу Нагорному А.А. виконати поставлені перед ним завдання та сформулювати висновки, які обґрунтовані достатньою кількістю та якістю проведених досліджень. Дисертаційна робота є оригінальним науковим дослідженням, яка виконана на належних теоретичному та експериментальному рівнях. Робота має послідовну та логічну структуру і є завершеною науковою роботою і має нові, актуальні та науково обґрунтовані та достовірні результати.

Наукова новизна отриманих у дисертації результатів. Ступінь новизни отриманих результатів має високий науковий рівень, оскільки автором вперше отримано ряд важливих наукових результатів, а саме:

- часткове заміщення у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ катіонів плюмбуму катіонами стануму які мають неподілену стереоактивну пару $5s^2$ електронів, сприяє збільшенню електропровідності. Найвищу провідність, яка при 293 К майже на порядок величини перевищує провідність

β -PbSnF₄, має фаза складу Pb_{0,86}Sn_{1,14}F₄;

- заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K⁺, Rb⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ у нестехіометричній фазі Pb_{0,86}Sn_{1,14}F₄, на відміну від стехіометричної фторидпровідної фази β -PbSnF₄, сприяє збільшенню електропровідності як при температурах до перегину на політермах провідності, так і після нього.
- ізовалентне заміщення частини катіонів стронцію катіонами плюмбуму у фторидпровідних фазах Pb_xSr_{1-x}SnF₄ сприяє утворенню фаз з більш високою провідністю у порівнянні з вихідною фазою. Залежність провідності від вмісту замісника має екстремальний характер.
- необхідною умовою синтезу стехіометричного складного фториду SrSnF₄, є спікання індивідуальних фторидів стануму та стронцію в еквівалентному співвідношенні при температурах вищих за температуру фазового переходу SrSnF₄ кубічної модифікації у тетрагональну (623 K). Зі збільшенням температури тривалість синтезу зменшується;
- провідність зразків SrSnF₄, які містять домішкові фази, вища за провідність вільної від домішок вихідної сполуки;
- числа переносу за аніонами фтору всіх синтезованих та досліджених фторидпровідних фаз близькі до теоретичних і складають $0,97 \pm 0,02$ не залежно від складу, внесок електронної складової провідності незначний;
- фторидпровідні фази ізовалентного заміщення Ba_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F₄, утворюються в усьому інтервалі концентрацій ізовалентного замісника ($0 < x \leq 0,86$), провідність отриманих зразків проходить через максимум і зразок складу Ba_{0,43}Pb_{0,43}Sn_{1,14}F₄ характеризується параметрами провідності що на порядок перевищують провідність вихідної фази ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\Delta E_a = 0,12$ eV).

Практична цінність. Результати дисертаційного дослідження А. А. Нагорного мають значну практичну цінність, оскільки в його межах були розроблені нові методики синтезу фторидпровідних фаз зі структурою β -PbSnF₄. Новизна та пріоритет цих методик підтверджені патентом України. Крім того, були встановлені оптимальні концентраційні інтервали існування фаз гетеровалентного заміщення, що є важливою інформацією для оптимізації складу електродних та електролітних матеріалів у фторид-іонних батареях.

Отримана інформація про залежність провідності синтезованих фаз від їхнього складу та температури становить самостійну практичну цінність. Ці дані можуть слугувати важливим довідковим матеріалом для подальших наукових і технічних розробок, а також для створення нових функціональних матеріалів для різноманітних електрохімічних пристроїв.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у фахових періодичних виданнях (1 з яких у міжнародному журналі, який входить до наукометричних баз Web of Science та Scopus (Q3), 6 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях. Публікації в достатній мірі відображають основні результати досліджень та зміст дисертації. Також отримано патент на корисну модель № 153785 заявка № u 2022 01535 від 13.05.2022 р.

Академічна доброчесність. Дисертаційна робота виконана із дотриманням принципів академічної доброчесності. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело. Зображення, запозичені з робіт інших дослідників, містять посилання на відповідне джерело у підписах до рисунків.

Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації, завершеності дисертації в цілому.

За змістом, обсягом та результатами досліджень дисертаційна робота відповідає темі спеціальності 102 – Хімія та вимогам МОН України щодо оформлення дисертаційних робіт на здобуття ступеня доктора філософії. Отримані експериментальні дані достовірні, висновки та основні положення дисертації обґрунтовані і не викликають сумнівів.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

Разом з тим, при ознайомленні з текстом дисертаційної роботи виникли ряд запитань та зауважень:

1 У дисертаційній роботі використано два різні значення іонного радіуса Pb^{2+} (1,30 Å та 1,19 Å), проте не наведено обґрунтування вибору кожного з них. Для забезпечення узгодженості та коректності інтерпретації отриманих результатів доцільно уточнити, чи здійснювався вибір з урахуванням координаційного числа, типу координаційного поліедра, специфіки кристалічної структури чи на підставі даних конкретних довідкових джерел.

2 На сторінці 78 наведено детальний опис кристалічних структур сполук $\beta-PbSnF_4$ та $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$, проте відсутнє графічне зображення (кристалографічна модель) цих структур. Наявність відповідних ілюстрацій дозволила б наочно продемонструвати просторове розташування шарів, координаційних поліедрів та каналів провідності для іонів F^- , що суттєво підвищило б інформативність викладу матеріалу.

3 У дисертаційній роботі зустрічаються лексичні неточності, невдалі вирази.

Перелічені зауваження не знижують загального позитивного враження від наукового дослідження, проведеного автором. Робота виконана на високому експериментальному та теоретичному рівні з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, що свідчить про високу професійну кваліфікацію автора.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота «Особливості переносу заряду у фторидпровідних фазах $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M = K, Rb, Sr, Ba, Nd, Sm$)» відповідає вимогам Наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та «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 № 44 від 12.01.2022 р. зі змінами, затвердженими Постановою Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 р., а її автор **Нагорний Антон Артурович** заслуговує здобуття **ступеня доктора філософії** за спеціальністю 102 – Хімія (галузь знань 10 – Природничі науки)

Рецензент:

науковий співробітник

Інституту загальної та неорганічної хімії

ім. В.І. Вернадського НАН України,

доктор філософії



Павло ТОРЧИНЮК

Підпис Павла ТОРЧИНЮКА засвідчую.

Вчений секретар

Інституту загальної та неорганічної

хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, к.х.н



Людмила ЛИСЮК