

ВІДГУК

офіційного опонента Хоменка Володимира Григоровича

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.

Попри значний обсяг наявних експериментальних даних щодо методів синтезу фторидпровідних фаз та вивчення їхніх властивостей, що забезпечують перспективність застосування цих сполук як електродних і електролітних матеріалів різного функціонального призначення, дослідження фаз нестехіометричного складу ізоструктурних сполук типу $MSnF_4$ залишаються обмеженими. На сьогодні відсутні систематизовані відомості про умови утворення твердих розчинів заміщення, особливості їхньої кристалічної структури та вплив катіонних замісників на йонну провідність таких фаз. Отримання такої інформації є необхідним для розроблення нових науково-технічних підходів до створення сучасних фторид-йонних твердих провідників, придатних для практичного застосування.

Дисертаційне дослідження Антона Нагорного спрямоване на розв'язання одного з актуальних завдань сучасної науки і техніки — формування наукових основ хімічного дизайну електродних та електролітних матеріалів для хімічних джерел струму нового покоління. До таких джерел відносять твердотільні фторид-йонні батареї (ФІБ), у яких оборотний перенос заряду між електродами забезпечується за рахунок фторидпровідних фаз. Теоретична питома енергоємність ФІБ є співставною з найкращими показниками сучасних літій-йонних батарей (ЛІБ).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Роботу виконано відповідно до наступних науково-дослідних тем 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, 2018–2022 рр.); Нові функціональні матеріали для сучасних технологій (№ державної реєстрації 0122U000842, 2022 р.); Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню (№ державної реєстрації 0123U100606, 2023–2027 рр.).

Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

У дисертаційній роботі представлено значний обсяг експериментального матеріалу, отриманого з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зокрема спектроскопії електрохімічного імпедансу, рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та спектроскопії ядерно-магнітного резонансу (ЯМР ^{19}F). Застосування комплексу методів дало змогу перевірити результати різними підходами та забезпечило їх достовірність.

Основні наукові положення та висновки ґрунтуються на достатній кількості експериментальних даних, які узгоджуються між собою та підтверджуються результатами, наведеними у наукових джерелах. Висновки відповідають поставленим завданням, а рекомендації сформульовані на основі аналізу отриманих результатів.

Дисертаційна робота Нагорного А. А. виконана на належному теоретичному й експериментальному рівні, має чітку структуру та охоплює комплекс фундаментальних і прикладних завдань. Інтерпретація результатів є коректною, а сформульовані положення, висновки та рекомендації можна вважати науково обґрунтованими, достовірними та такими, що мають практичне значення.

Наукова новизна отриманих у дисертації результатів

Автором уперше отримано низку наукових результатів, а саме:
- встановлено, що часткове заміщення у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$, одному з найефективніших відомих уніполярних аніонних провідників, катіонів Pb^{2+}

катіонами Sn^{2+} , які мають неподілену стереоактивну пару $5s^2$ -електронів, сприяє підвищенню електропровідності. Зокрема фаза складу $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ при 293 К характеризується провідністю, що майже на порядок перевищує значення для $\beta\text{-PbSnF}_4$;

- показано, що заміщення частини катіонів Pb^{2+} катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у нестехіометричній фазі $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, на відміну від стехіометричної фази $\beta\text{-PbSnF}_4$, зумовлює зростання електропровідності як до точки перегину на політермах провідності, так і після її проходження. Найвищі значення провідності відносно вихідної фази зафіксовані для сполук складу: $\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{3.97}$ ($\sigma_{373} = 0,12 \text{ CM/CM}$, $\sigma_{573} = 0,37 \text{ CM/CM}$), $\text{Rb}_{0.2}\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{3.80}$ ($\sigma_{373} = 7,72 \cdot 10^{-2} \text{ CM/CM}$, $\sigma_{573} = 0,34 \text{ CM/CM}$), $\text{Nd}_{0.17}\text{Pb}_{0.69}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.17}$ ($\sigma_{373} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ CM/CM}$, $\sigma_{573} = 0,33 \text{ CM/CM}$), $\text{Sm}_{0.10}\text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.10}$ ($\sigma_{373} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ CM/CM}$, $\sigma_{573} = 0,12 \text{ CM/CM}$);

- показано, що ізовалентне заміщення частини катіонів Sr^{2+} катіонами Pb^{2+} у фазах $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SnF}_4$ призводить до утворення сполук з вищою провідністю порівняно з вихідною фазою. Залежність провідності від вмісту замісника має екстремальний характер. Найвища провідність зафіксована для фаз складу $\text{Pb}_{0.25 \pm 0.02}\text{Sr}_{0.75 \pm 0.02}\text{SnF}_4$, що відповідають переходу кристалічної ґратки від структурного типу SrSnF_4 до типу $\beta\text{-PbSnF}_4$;

- встановлено, що необхідною умовою синтезу стехіометричного складного фториду SrSnF_4 , вільного від домішкових фаз, є спікання індивідуальних фторидів SnF_2 та SrF_2 у еквівалентному співвідношенні при температурах, вищих за температуру фазового переходу кубічної модифікації SrSnF_4 у тетрагональну (623 К). Із підвищенням температури тривалість синтезу зменшується;

- Електропровідність зразків SrSnF_4 із домішковими фазами є вищою порівняно з електропровідністю вихідної сполуки без домішок.;

- показано, що числа переносу за аніонами F^- для всіх синтезованих і досліджених фторидпровідних фаз наближаються до теоретичного значення

та становлять $0,97 \pm 0,02$ незалежно від складу, а внесок електронної складової у провідність є незначним;

- встановлено, що фторидпровідні фази ізовалентного заміщення $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ утворюються в усьому інтервалі концентрацій замісника ($0 < x \leq 0,86$). Провідність проходить через максимум, і зразок складу $\text{Ba}_{0,43}\text{Pb}_{0,43}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ характеризується значеннями провідності, що майже на порядок перевищують вихідну фазу ($\sigma_{373} = 0,12 \text{ См/см}$, $\Delta E_a = 0,12 \text{ eV}$).

Практична цінність.

Результати дисертаційного дослідження Нагорного А.А. мають практичне значення. У дисертації наведено методики синтезу фторидпровідних фаз зі структурою $\beta\text{-PbSnF}_4$, технічні рішення яких захищені патентом України на корисну модель №153785 (заявка №u202201535 від 13.05.2022 р.). У ході роботи визначено концентраційні інтервали існування фторидпровідних фаз гетеровалентного заміщення, що може бути використано для оптимізації складу електродних та електролітних матеріалів фторидіонних акумуляторів. Отримані результати також придатні для створення матеріалів електрохімічних пристроїв різного призначення. Дані щодо залежності провідності синтезованих фаз від складу та температури мають самостійне практичне значення як довідниковий матеріал.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 11 наукових публікаціях, зокрема: одна стаття у виданні, що індексується у Web of Science та Scopus (Q3), чотири статті у фахових українських виданнях, а також шість публікацій у матеріалах конференцій і з'їздів, що підтверджує апробацію результатів. Крім того, отримано патент України на корисну модель №153785 (заявка №u 2022 01535 від 13.05.2022 р.).

Оцінка змісту та завершеності дисертації.

Дисертаційна робота Нагорного А.А. викладена на 185 сторінках, з яких 136 становить основний текст. Структура дисертації включає всі необхідні

частини: анотацію (двома мовами), вступ, аналітичний огляд літератури за тематикою дослідження, опис реактивів і методів, чотири розділи з результатами власних досліджень, висновки та список використаних джерел, що налічує 150 найменувань. У тексті представлено 18 таблиць та 57 рисунків.

Анотація, викладена українською та англійською мовами, відображає основні положення дисертації та містить усі необхідні складові. У вступі розкрито актуальність проблематики, сформульовано мету та завдання дослідження, підкреслено наукову новизну та практичне значення роботи. Наведено відомості щодо апробації результатів і публікацій автора за темою дисертації.

У першому розділі подано огляд літератури, в якому проаналізовано сучасний стан досліджень фторидпровідних фаз та перспективи їх використання. Відзначено особливості йонного перенесення заряду у фторидпровідних фазах флюоритової структури, зокрема у сполуках складу MSnF_4 ($M = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) та ізоструктурних їм. Показано вплив стереоактивної неподіленої пари електронів на координацію аніонів фтору навколо катіонів металів та їх структурну нееквівалентність. Охарактеризовано відомі методи синтезу фторидпровідних фаз. На підставі аналізу літератури сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі наведено характеристику використаних реактивів, методів досліджень та методик синтезу вихідних зразків досліджуваних фаз. Третій розділ містить результати дослідження 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 фаз складу $\text{M}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4-x}$.

У четвертому розділі представлено результати досліджень впливу заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами неодиму та самарію, які мають вищий ступінь окиснення та спричиняють надлишок аніонів фтору в аніонній підгратці.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу часткового заміщення катіонів плюмбуму ізовалентними катіонами барію у фторидпровідних фазах

$\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, а також катіонів стронцію катіонами свинцю у фазах $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SnF}_4$.

У шостому розділі наведено результати порівняльного аналізу впливу гетеровалентного заміщення частини катіонів свинцю на провідність синтезованих 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 сформульовані чітко, узгоджуються з поставленими завданнями та відповідають основному змісту дисертаційної роботи.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

Попри позитивне загальне враження від дисертаційної роботи, слід зазначити низку зауважень:

1. Вимірювання електропровідності проводилися на пресованих дископодібних зразках діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. У роботі не наведено показників густини та пористості зразків. Чи виконувалася оцінка відносної густини та внесення поправки на вплив пористості при визначенні питомої електропровідності? Також зазначено використання двоелектродної схеми вимірювання, проте не уточнено, яким чином враховувався контактний опір і усувалася електродна поляризація при обробці імпедансних даних.

2. Електронна складова провідності визначена з використанням поляризаційного методу Хебба-Вагнера. У таблиці 3.5 (ст. 95) наведено однакове округлене значення числа переносу фторид-іонів для всіх складів, тоді як перерахунок із поданих у тій самій таблиці даних провідності показує деякі відмінності між зразками. Зокрема, для складів $\text{K}_{0.10}\text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{3.90}$ та $\text{Rb}_{0.05}\text{Pb}_{0.81}\text{Sn}_{1.14}\text{F}$ розрахунок становить 0,962 та 0,965. Як пояснити невідповідність у випадку зазначених зразків? Можливо для них електронний внесок є істотним? Чи враховувались експериментальні похибки або додаткові корекції при визначенні чисел переносу методом Хебба–Вагнера?

3. Рекомендацію щодо застосування синтезованих у розділах 3–6 матеріалів як твердих електролітів слід вважати попередньою, оскільки вона ґрунтується переважно на показниках йонної провідності. Для належного обґрунтування потрібно було б визначити електрохімічне вікно стабільності (ЕВС) у комірках

із блокувальними електродами та перевірити міжфазну сумісність із типовими електродними матеріалами, зокрема потрібно було б виконати циклічну вольтамперометрію у двоелектродній конфігурації з інертними металевими електродами (Pt, Au, Ni, Cu, Ag).

4. Наведені результати свідчать про високі значення питомої провідності (наприклад, для $\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.83}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{3.97}$: $\sigma(373 \text{ K}) = 0,12 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; для $\text{Ba}_{0.43}\text{Pb}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$: $\sigma(300 \text{ K}) = 0,06 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Водночас у роботі відсутні випробування матеріалів у прототипних твердотільних фторид-іонних комірках. З яких причин автор не продемонстрував роботу модельних осередків (наприклад, $\text{Bi}/\text{BiF}_3 \mid \text{SE} \mid \text{Sn}/\text{SnF}_2$, $\text{Bi}/\text{BiF}_3 \mid \text{SE} \mid \text{Pb}/\text{PbF}_2$, Cu/CuF_2), що дозволили б оцінити міжфазну сумісність і стабільність електроліту в складі хімічних джерел струму?

5. Робота зосереджена на системах Pb–Sn–F із високою іонною провідністю, проте екологічні та регуляторні обмеження, зумовлені вмістом свинцю, майже не розглянуто. Для повноти оцінки потрібно було б додати порівняльний аналіз безсвинцевих електролітів ($\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, BaSnF_4 , SrSnF_4) за однаковими критеріями оцінювання та випробуваннях в симетричних і напівкомірках та лабораторних прототипах ХДС.

6. По тексту дисертації зустрічаються друкарські та технічні помилки.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Академічна доброчесність.

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

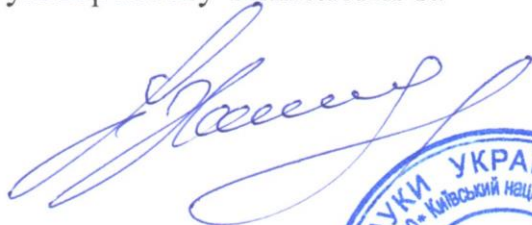
Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Нагорного Антона Артуровича на тему: “Особливості переносу заряду у фторидпровідних фазах $MxPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M = K, Rb, Sr, Ba, Nd, Sm$)”, є самостійно виконаною науковою працею, яка подана на здобуття ступеня доктора філософії. За актуальністю, ступенем новизни, науковим рівнем та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам п.5-9 Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 зі змінами), вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Здобувач Нагорний Антон Артурович, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

Доктор технічних наук, професор,
доцент кафедри хімічних технологій та
ресурсозбереження Київського
національного університету технологій та
дизайну



Володимир ХОМЕНКО

