

РЕЦЕНЗІЯ

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»

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Сучасні виклики у сфері енергетики та електроніки вимагають розробки нових технологій зберігання енергії, що поєднують високу питому густину енергії, безпечність, екологічність та стабільність. У цьому контексті фторид-іонні батареї (ФІБ) є дуже перспективною альтернативою традиційним літій-іонним акумуляторам. Завдяки малому розміру аніона фтору та можливості катіонів металів приєднувати кілька іонів F^- на один атом металу, ФІБ здатні досягати значно вищої об'ємної енергетичної густини та питомої ємності, що робить їх підходящими для використання в різних галузях.

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 з флюоритовою структурою, такі як $PbSnF_4$, які забезпечують високу уніполярну провідність іонів фтору навіть за кімнатної температури. Незважаючи на значний потенціал, дослідження таких матеріалів, особливо фаз нестехіометричного складу та твердих розчинів заміщення, є обмеженими, що робить їх вивчення актуальним завданням для розробки сучасних фторидіонних твердих провідників.

2. 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 фторидйонних батарей, паливних комірок та генераторів водню» (№ державної реєстрації 0123U100606, 2023-2027 рр.).

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

Надана дисертаційна робота є оригінальним і комплексним дослідженням, що виконане на високому теоретичному та експериментальному рівнях. Її логічна та послідовна структура, а також висвітлення проблематики свідчать про наукову компетентність автора. Усі поставлені завдання були вирішені, а зроблені висновки та рекомендації є обґрунтованими.

Дослідження ґрунтується на значному обсязі експериментального матеріалу, отриманого за допомогою сучасних фізико-хімічних методів, таких як спектроскопія електрохімічного імпедансу, рентгенофазовий аналіз, сканувальна електронна мікроскопія та спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (ЯМР ^{19}F). Така методологічна база забезпечила достатню кількість даних для підтвердження основних наукових положень і висновків дисертації.

4. Наукова новизна отриманих у дисертації результатів.

Уперше встановлено, що часткове заміщення катіонів свинцю на катіони стануму у фторидпровідному електроліті $\beta\text{-PbSnF}_4$ значно підвищує його аніонну провідність. Виявлено, що підвищенню провідності сприяє наявність стереоактивної $5s^2$ пари електронів у катіонах стануму. Максимальна провідність, яка майже на порядок перевищує показники

β -PbSnF₄ при 293 К, досягається у фазі складу Pb_{0,86}Sn_{1,14}F₄. Крім того, показано, що заміщення частини катіонів свинцю у цій нестехіометричній фазі на катіони лужних або рідкісноземельних елементів також сприяє подальшому збільшенню електропровідності. Було визначено оптимальні концентраційні області існування, що демонструють найвищі показники провідності як до, так і після фарадеївського фазового переходу. Також встановлено, що ізовалентне заміщення стронцію на свинець у фазах Pb_xSr_{1-x}SnF₄ призводить до підвищення провідності з екстремальним характером залежності, а найкращі результати досягаються при переході кристалічної ґратки до структурного типу β -PbSnF₄. Вперше визначено оптимальні умови для синтезу чистого, без домішкових фаз, стехіометричного складного фториду SrSnF₄ шляхом спікання індивідуальних фторидів за температур вищих за 623 К. Наявність незначної кількості домішкових фаз у зразках SrSnF₄ підвищує їхню провідність порівняно з чистим зразком. Ізовалентне заміщення барію на свинець у фазах Ba_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F₄ утворює стабільні сполуки в усьому діапазоні концентрацій, причому максимальна провідність, яка на порядок перевищує вихідну, спостерігається для складу Ba_{0,43}Pb_{0,43}Sn_{1,14}F₄. Всі досліджені фази підтвердили свою високу аніонну провідність, оскільки числа переносу для аніонів фтору близькі до теоретичних ($0,97 \pm 0,02$), а внесок електронної складової провідності є незначним.

5. 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 на корисну модель. Крім того, були встановлені оптимальні концентраційні інтервали існування фаз гетеровалентного заміщення, що є важливою інформацією для оптимізації складу електродних та електролітних матеріалів у фторидіонних батареях.

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

6. 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.

Також отримано патент на корисну модель № 153785 заявці № u 2022 01535 від 13.05.2022 р.

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

Текст дисертаційної роботи відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», 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 від 12 січня 2022 р., №44 зі змінами, затвердженими Постановою Кабінету Міністрів України №341 від 21 березня 2022 р.).

Дисертація характеризується єдністю змісту і підтверджує внесок дисертанта у розвиток наукових знань у галузі хімії. Дисертаційна робота Нагорного А.А. викладена на 185 сторінках тексту, з них 136 основного тесту.

Дисертація містить сукупність всіх необхідних елементів: анотацію (на двох мовах), вступ, аналітичний огляд літератури за напрямом дослідження,

опис реактивів та методів досліджень, чотири розділи із результатами власних досліджень, висновки, список використаних джерел на 150 найменувань.

Безпосередньо по тексту викладено 18 таблиць та 57 рисунків.

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

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

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

У **першому розділі** наведено всебічний огляд літератури щодо сучасних досліджень фторидпровідних матеріалів та перспектив їх застосування. Було проаналізовано особливості перенесення заряду в таких матеріалах, зокрема у фазах з флюоритовою структурою, та розглянуто вплив стереоактивної неподіленої пари електронів на їхні властивості. На основі цього аналізу сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи, що передбачають вивчення нових фторидпровідних матеріалів.

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

Третій розділ дисертаційної роботи містить 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** досліджено вплив 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 представлені результати досліджень впливу часткового заміщення катіонів плюмбуму ізовалентними катіонами барію у фторидпровідних фазах $Ba_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ та катіонів стронцію катіонами плюмбуму у фторидпровідних фазах $Pb_xSr_{1-x}SnF_4$.

У шостому розділі приведений порівняльний аналіз впливу гетеровалентного заміщення катіонів плюмбуму у різних фторидних фазах, а саме вплив гетеровалентного заміщення частини катіонів плюмбуму на провідність синтезованих та досліджених фаз $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ та $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M=K, Rb, Nd, Sm$).

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

8. Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

Під час рецензування дисертаційної роботи виникли такі питання:

1. Чому для фторидіонних акумуляторів не використовують апротонні або водні електроліти. В чому необхідність використання твердотільних електролітів?
2. Яка необхідність синтезу таких складних систем чим вони кращі за стехіометричні фториди свинцю та олова?
3. Введення в структуру складних твердих розчинів на основі свинцю та олова лужних металів сприяє утворенню дефектів структури чи створює додаткові енергетичні підрівні які сприяють перескоку іонів фтору? Прохання більш детально описати механізм збільшення провідності в результаті легування лужними та лужноземельними металами.
4. Як ви оцінюєте можливості своїх твердо тільних електролітів в якості електродів для фторидіонних акумуляторів? Чи є якісь ваші чи літературні дані з провідністю вже відомих в літературі твердих електролітів з синтезованими вами.
5. Ні в змісті ні в тексті дисертації я не знайшов списку скорочень та основних термінів які можна було б швидко знайти та подивитись.

9. Загальний висновок та оцінка дисертації

Розвиток матеріалів для акумулювання електричної енергії не стоїть на місці і з кожним днем потребує розробки як нових матеріалів так і ідей їх ефективного використання. Дана робота спрямована на вирішення проблем пов'язаних з застосуванням твердих електролітів фтор-іонних акумуляторів прогнозована ефективність яких в порівнянні з літєвими повинна бути вища, що пов'язано з малим радіусом іонів фтору. В роботі досліджено ряд нестехіометричних твердих розчинів складних фторидів свинцю та олова, легованих лужними та лужноземельними металами. Цей підхід на мою думку сприяє утворенню додаткових енергетичних підрівнів, що приводить до появи вакансій та збільшує провідність фтору. Робота складається з 6 розділів 2-х оглядових та 4-х з результатами досліджень та фізико-хімічними особливостями кожного синтезованого матеріалу. Текст дисертації має логічну викладку, відображає новизну отриманих Нагорним Антоном результатів. В даному вигляді робота є підходящою для здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Рецензент:

К.х.н., с. н с.

Інституту загальної
та неорганічної хімії

ім. В.І. Вернадського НАН України

Сергій ФОМАНЮК

Підпис Сергія ФОМАНЮКА засвідчую.

Вчений секретар

Інституту загальної
та неорганічної хімії

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



Людмила ЛИСЮК