

ВІДГУК

внутрішнього рецензента **Торчинюка Павла Васильовича**
на дисертаційну роботу **Лисенка Олега Володимировича**
«Синтез і електрохімічні властивості матеріалів з фторидною
провідністю на основі BaSnF_4 та гетерофазних композицій для фторид-
іонних джерел струму»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи. Дисертаційна робота Лисенка О.В. спрямована на вирішення актуальних завдань сучасної науки й техніки, зокрема створення хімічних джерел струму нового покоління з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Одним із перспективних напрямів розвитку енергетичних технологій є розроблення фторид-іонних джерел струму, у яких перенос заряду між електродами забезпечується аніонами фтору, а формування фторидів металів різного ступеня окиснення зумовлює виникнення електрорушійної сили.

Теоретично фторид-іонні системи здатні забезпечувати питомі значення ємності та густини енергії, співставні з літій-іонними батареями, які нині є найбільш поширеними, при цьому вирізняючись вищим рівнем експлуатаційної безпеки та потенційно нижчою собівартістю виготовлення. З огляду на обмеженість природних запасів літєвої сировини, а також стрімке зростання попиту на ефективні, безпечні та економічно доцільні джерела електричної енергії різного призначення, розроблення альтернативних електрохімічних систем є актуальним як з наукової, так і з прикладної точки зору. У цьому контексті особливий інтерес становлять фторидпровідні тверді електроліти та гетерофазні композиції на їх основі, здатні забезпечувати високі значення іонної провідності та стабільність електрохімічних характеристик. Робота присвячена пошуку та синтезу фторидпровідних фаз з покращеними транспортними властивостями, а також дослідженню електрохімічних властивостей гетерофазних композицій, придатних для використання як електродні та електролітні матеріали у фторид-іонних джерелах струму.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота 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 Лисенка О.В. викладена на 192 сторінках і складається з анотації, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел (183 найменувань). Дисертація містить 74 рисунки, 22 таблиці. Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, її актуальність, мета та завдання, наукове та практичне значення одержаних результаті логічно пов'язані між собою та розкриті у вступі, основній частині та висновках.

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** наведено розгорнутий аналіз сучасного стану досліджень, присвячених електрохімічним системам та перспективам розвитку фторид-іонних джерел струму. Проаналізовано різновиди фторидпровідних електролітів, особливості кристалічної будови та механізми міграції фторид-іонів, а також фактори, які визначають рівень іонної провідності. Узагальнено відомості про стабільність матеріалів, способи їх одержання та методи цілеспрямованої модифікації структури. На основі цього аналізу сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** наведено перелік використаних у роботі матеріалів та методів дослідження. В розділі представлено сучасні фізико-хімічних методів дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX), імпедансна спектроскопія та вольтамперометричний метод Хебба-Вагнера. Також наведено детальні методики синтезу вихідних зразків досліджуваних фаз, включаючи умови проведення реакцій, параметри термообробки та особливості контролю складу і структури отриманих матеріалів.

У **третьому розділі** дисертації висвітлено результати синтезу та комплексного дослідження фторидпровідних фаз на основі системи BaSnF_4 , модифікованих катіонами лантану, ітрію. Запропоновано двостадійну методику синтезу, яка є більш енерго- та ресурсоефективною порівняно з традиційними твердофазними методами. Встановлено утворення твердих розчинів флюоритного типу з визначеними межами ізоморфного заміщення та підтверджено позитивний вплив умов співосадження на фазову чистоту й однорідність матеріалів. Досліджено вплив температурно-часових параметрів синтезу та тиску пресування на величину іонної провідності. Показано, що

провідність має переважно фторид-іонний характер, а внесок електронної складової є незначним. Встановлено, що катіонне заміщення та нестехіометрія за станумом сприяють підвищенню іонної провідності порівняно зі стехіометричною фазою BaSnF_4 . Окремо розглянуто синтез твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ і виявлено, що їх спікання зі SnF_2 супроводжується окисно-відновними процесами з утворенням нових фаз.

У **четвертому розділі** розглянуто принципи створення макетних фторид-іонних батарей і вибору електродних окисно-відновних пар. Обґрунтовано використання фторидів перехідних металів як електродних матеріалів, оцінено ЕРС і питому ємність перспективних Red/Ox систем. Дослідження макетів з металевими анодами показали необоротний характер електрохімічних процесів, тоді як системи з фторидними електродними парами демонструють квазіоборотну поведінку та здатність до генерації електричної енергії. Приведено результати досліджень макетних зразків фторид-іонних батарей (ФІБ) з окисно-відновними електродними парами $\text{M}'\text{Fm}/\text{M}''\text{Fz}$, наприклад, $\text{SmF}_3|\text{Pb}_{0,43}\text{Ba}_{0,43}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,00}|\text{MnF}_2$. Визначено вікно електрохімічної стійкості фторидпровідних електролітів ізоструктурних PbSnF_4 та показано, що катіонне заміщення істотно не впливає на його межі. Межі експериментально визначених значень вікна електрохімічної стійкості фторидпровідних фаз знаходиться в інтервалі $-1,85 \pm 0,05 \div +2,00 \pm 0,05$ В, причому заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами гетеровалентних замісників (K^+ , Nd^{3+} , Ba^{2+}) не впливає на цю характеристику. Відзначено появу додаткових електрохімічних сигналів при циклуванні за межами області стійкості, пов'язаних з утворенням фторидів олова та стануму вищих ступенів окиснення.

У **п'ятому розділі** підсумовано результати виконаних експериментальних досліджень і проаналізовано можливі шляхи подальшого розвитку робіт у сфері твердих фторидпровідних матеріалів. Узагальнено основні наукові положення щодо закономірностей синтезу, структурної організації та іонної провідності фаз типу MSnF_4 . Окреслено перспективні напрями досліджень, що передбачають розширення системи Ba-Sn-F за рахунок введення нових катіонних замісників, оптимізацію методів одержання матеріалів і підвищення стабільності межі поділу електроліт-електрод. Показано доцільність використання фторидних сполук, ізоструктурних BaSnF_4 , у твердотільних фторид-іонних батареях, а також визначено наукову новизну і практичну значущість отриманих результатів та напрями подальших досліджень, спрямованих на створення ефективних, стабільних і екологічно безпечних фторид-іонних енергетичних систем.

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. Для вирішення поставлених завдань та одержання результатів, які представлені в дисертаційній роботі, було використано сучасні фізико-хімічних методів дослідження (спектроскопія електрохімічного імпедансу, зміннострумовий мостовий аналіз, рентгенофазовий аналіз (РФА), енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX) та циклічну вольтамперометрію. Цілеспрямоване проведення великої кількості експериментальних досліджень за апробованими методиками забезпечило отриманню достовірних наукових результатів дисертаційної роботи.

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: Розроблено та синтезовано нові високопровідні фторидпровідні матеріали на основі BaSnF_4 із катіонним заміщенням La^{3+} та Y^{3+} за енергоефективною двостадійною методикою, яка забезпечує одержання якісних зразків при нижчих температурах і забезпечує зменшення тривалості синтезу.

Показано, що гетеровалентне легування катіонами La^{3+} , Y^{3+} та нестехіометрія істотно підвищують фторид-іонну провідність і знижують енергію її активації, причому отримані фази перевищують за провідністю вихідний BaSnF_4 на кілька порядків. Найкращу провідність при кімнатній температурі у порівнянні з вихідними фазами мають фази такого складу:

- $\text{Ba}_{0,78}\text{La}_{0,12}\text{Sn}_{1,12}\text{F}_{4,12}$ ($\sigma = 4,26 \cdot 10^{-3}$ См/см), порівняно з $\text{Ba}_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4,00}$ ($\sigma = 2,94 \cdot 10^{-5}$ См/см);
- $\text{Ba}_{0,74}\text{La}_{0,12}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,12}$ ($\sigma = 2,91 \cdot 10^{-3}$ См/см), порівняно з $\text{Ba}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,00}$ ($\sigma = 3,52 \cdot 10^{-4}$ См/см);
- $\text{Ba}_{0,70}\text{La}_{0,10}\text{Sn}_{1,20}\text{F}_{4,10}$ ($\sigma = 4,13 \cdot 10^{-3}$ См/см), порівняно з $\text{Ba}_{0,80}\text{Sn}_{1,20}\text{F}_{4,00}$ ($\sigma = 1,79 \cdot 10^{-3}$ См/см);

Встановлено оптимальні умови формування зразків, зокрема тиск пресування, та доведено уніполярний аніонний характер провідності з числами переносу, близькими до одиниці. Визначено експериментальне вікно електрохімічної стійкості фторидпровідних фаз PbSnF_4 -типу, яке практично не залежить від катіонного заміщення і становить близько $-1,85 \dots +2,00$ В.

Практична цінність. Результати дисертаційного дослідження Лисенка О.В. мають значну практичну цінність, оскільки в його межах були розроблені нові методики синтезу фторидпровідних фаз ізоструктурних BaSnF_4 ,

у яких частина катіонів барію заміщена катіонами лантану та ітрію. 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. Виявлено закономірності, що впливають на провідність отриманих фаз залежно від складу, умов синтезу та досліджень електропровідності. Оцінено реальні межі ВЕС для нестехіометричних фторидпровідних фаз структури $PbSnF_4$. Накопичено та узагальнено інформацію про електрохімічну поведінку фторидпровідних фаз на основі фторидів плюмбуму, барію, стануму. Отримані результати можуть бути корисними при компонуванні нових електрохімічних пристроїв в яких використовуються тверді фторидпровідні фази.

Отримані дані про залежність провідності синтезованих фаз від їх складу та температури мають самостійну практичну цінність і можуть бути використані як довідковий матеріал для подальших досліджень та розробки фторидних електролітів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях. Основні результати, наукові положення і висновки достатньо висвітлені у 11 наукових працях, з яких 4 статті у фахових виданнях, що індексується у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus, 7 публікацій тез доповідей на національних та міжнародних конференціях, що підтверджує наукову новизну та прикладну цінність виконаної роботи. Публікації в достатній мірі відображають основні результати досліджень та зміст дисертації.

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 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 особистий внесок дисертанта у розвиток наукових знань у галузі хімії. У структурі тексту

дисертаційної роботи наявні всі необхідні елементи відповідно до вимог зазначених вище. Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, її актуальність, мета та завдання, наукове та практичне значення одержаних результаті логічно пов'язані між собою та розкриті у вступі, основній частині та висновках. Отримані експериментальні дані достовірні, висновки та основні положення дисертації обґрунтовані і не викликають сумнівів.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

Незважаючи на загальне позитивне враження та високу оцінку дисертаційного дослідження, у ході ознайомлення із текстом дисертаційної роботи виникли окремі зауваження та запитання:

1. У дисертації не завжди дотримано єдиного підходу до позначення фізичних величин і вибору одиниць їх вимірювання, внаслідок чого для одних і тих самих величин використовуються різні позначення (наприклад, S та σ для електропровідності) або одиниці вимірювання (nm^3 та \AA як одиниці вимірювання об'єму елементарної комірки), а відповідно і представлені різні залежності цих величин. Доцільним було б їх узгодження та стандартизація в межах дисертації.

2. У роботі зазначено, що через появу додаткових рефлексів на дифрактограмі фази $\text{Ba}_{0,80}\text{Sn}_{1,20}\text{F}_{4,00}$ інтервал концентрацій було обмежено значеннями $0 < y \leq 0,2$ (рис. 3.16), але варто відмітити, що при концентрації $y \leq 0,2$ зразок є двофазним (через появу додаткових сигналів). Водночас саме цей зразок використано для дослідження температурних залежностей електропровідності твердих розчинів складу $\text{Ba}_{1+y}\text{Sn}_{1+y}\text{F}_4$ (рис 3.18). Доцільним було б обґрунтувати вибір двофазного зразка для електрофізичних вимірювань або пояснити можливий вплив домішкової фази на отримані значення провідності.

3. Зауваження стосується переважно оформлення результатів РФА: Дисертант загалом коректно представляє результати рентгенофазового аналізу, однак їх опис та інтерпретація могли б бути більш повними при врахуванні рівня фону та аморфної складової (наприклад, наявність аморфного гало може вказувати на неповну кристалізацію матеріалу, чи може бути зумовлене внеском підкладки, на якій проводилося вимірювання), повної ідентифікації фаз (основних і додаткових) із маркуванням піків та наведенням індексів Міллера (hkl), та при аналізі положення, форми та інтенсивності рефлексів (зсув піків при допущанні, розширення піків для інтерпретації мікронапружень, розміру кристалітів, зміну співвідношення інтенсивностей піків у разі наявності переважної орієнтації кристалітів (текстури) порівняно із інтенсивностями піків еталону.

Перелічені зауваження мають рекомендаційний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, її наукову новизну та практичну значущість. Дослідження характеризується високим рівнем теоретичного опрацювання й експериментального виконання, а застосування сучасних методів фізико-хімічного аналізу свідчить про ґрунтовну фахову підготовку автора та достовірність зроблених висновків.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота «Синтез і електрохімічні властивості матеріалів з фторидною провідністю на основі BaSnF_4 та гетерофазних композицій для фторид-іонних джерел струму» 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 **Лисенко Олег Володимирович** 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