

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Погоренко Юлії Володимирівни “Електропровідність складних фторидів плюмбуму, стануму та рідкісноземельних елементів”, представлену на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Важливою проблемою на сучасному етапі розвитку науки та техніки є розробка нових матеріалів для приладів різного функціонального призначення, зокрема, хімічних джерел струму. Як показав проведений в дисертації огляд літературних джерел, суттєвого прогресу у вирішенні даної проблеми можна досягнути при використанні твердих фторидпровідних електролітів. Вони успішно можуть бути використані не лише в хімічних джерелах струму, в тому числі і в літєвих, але й в сенсорах, йон-селективних електродах, генераторах фтору тощо.

Саме тому робота Ю.В. Погоренко, присвячена синтезу складних фторидів плюмбуму (II), стануму (II) та рідкісноземельних елементів зі структурою гагариніту та флюориту та дослідженню їх електропровідності і природи носіїв заряду, є безумовно актуальною. Отримані в ній результати мають як загальнонаукове значення для розвитку хімії фторидів, так і прикладне для застосування в сучасній техніці.

Дисертаційна робота Погоренко Ю.В. відноситься до пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Нові матеріали». Вона виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: “Синтез та транспортні властивості нових сполук з високою іонною провідністю на основі складних фторидів та оксидів свинцю, олова та цирконію” державний реєстраційний номер 0115U002222 (2015-2017 рр.); “Синтез та властивості складних фторидів на основі РЗЕ різних ступенів окиснення для функціональних матеріалів оптичних та електрохімічних пристроїв” державний реєстраційний номер 0114U007081 (2014)..

Автор кваліфіковано провела літературний пошук, що дозволило їй сформулювати мету роботи, а саме вивчення електропровідності складних фторидів плюмбуму (II), стануму (II) та рідкісноземельних елементів і виявлення природи носіїв заряду в залежності від складу та структурних особливостей синтезованих сполук. Для досягнення цієї мети вона вдосконалила методи синтезу, отримала чимало зразків твердих фторидпровідних електролітів та виконала великий обсяг їх експериментальних досліджень сучасними фізико-хімічними та електрохімічними методами (імпедансна спектроскопія та зміннострумовий мостовий метод; поляризаційний метод Хебба-Вагнера; ядерно-магнітний резонанс (ЯМР ^{19}F); рентгенофазовий аналіз (РФА)).

В результаті одержано значний об'єм інформації по чотирьох типах твердих фторидпровідних електролітів: $MF-PbF_2-LnF_3$, $xKYF_4-(1-x)PbF_2$, $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ та $(1-x)PbF_2-xLnF_3-SnF_2$ ($M = K, Rb$; $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Y$).

Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, що нараховує 231 найменувань, містить 72 рисунки і 14 таблиць, додатки. Загальний обсяг дисертації складає 169 сторінок.

У вступі обґрунтована актуальність вибраної теми, визначено мету, завдання та предмет дослідження. Розділ 1 присвячений аналізу літератури і формулюванню висновків щодо напрямків необхідних досліджень, які з нього випливають. В розділі 2 описані методи синтезу та експериментальні методики фізико-хімічних досліджень, використаних у роботі. Власне експериментальні результати представлені в розділах 3, 4, 5, 6, що присвячені, відповідно, вивченню властивостей кожної із фторидних систем, вибраних в якості об'єктів дослідження, а саме складних фторидів $MPbLnF_6$ гагаринітової структури, твердих розчинів $KYF_4 - PbF_2$, твердих розчинів гетеровалентного заміщення $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ та твердих розчинів гетеровалентного заміщення $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$.

На мій погляд, численні експерименти проведено на доволі високому рівні. Одержані результати є цілком достовірними завдяки використанню взаємодоповнюючих сучасних методів.

Серед головних результатів, що мають наукову новизну, слід відмітити такі:

– Встановлено, що електропровідність всіх синтезованих полікристалічних зразків складних фторидів як гагаринітової, так і флюоритової структур забезпечують міжвузлові (високорухливі) аніони фтору, які в аніонній підґратці відрізняються від інших локальним оточенням та характером зв'язку $M-F$. Це підтверджено методом ЯМР. Концентрація високорухливих аніонів фтору найвища в зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$) та $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$; ізоструктурних $\beta-PbSnF_4$;

– Поляризаційним методом Хебба-Вагнера встановлено, що числа переносу йонів фтору усіх синтезованих фторидів як флюоритової, так і гагаринітової структур не менші за $0,95 \pm 0,04$. Внесок електронної складової невеликий, що важливо для практичного використання таких твердих електролітів.

– Показано, що серед складних фторидів флюоритових структур: $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ (структура $\beta-PbSnF_4$), де $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$ та $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ (структура $\beta-PbF_2$), найвищу електропровідність мають складні фториди, ізоструктурні $\beta-PbSnF_4$, а саме: $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, причому вона тим вища, чим вища поляризуюча сила гетеровалентного

замісника;

– Встановлено взаємозв'язок між поляризуючою силою гетеровалентного замісника (РЗЕ церієвої групи – La, Ce, Nd, Sm) та електропровідністю твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ і граничним значенням x . Показано, що ці величини тим вищі, чим вища поляризуюча сила (менший йонний радіус) катіону РЗЕ;

– Виявлено, що за температур нижчих 350 К електропровідність синтезованих твердих розчинів практично не залежить від концентрації гетеровалентного замісника, а при температурах, вищих за фарадеївський фазовий перехід, вона зростає зі збільшенням концентрації останнього.

Вказані результати є науковим внеском автора в хімію твердих неорганічних фторидів. З цих наукових результатів випливає також висновок про великі потенційні можливості прикладного застосування розроблених матеріалів при створенні технічних пристроїв (ХДС, сенсори, генератори фтору).

Практична значимість та наукова новизна згаданих результатів підтверджена 7 публікаціями у фахових наукових журналах та 11 доповідями на конференціях різних рівнів.

Сказане вище дозволяє стверджувати, що дисертаційна робота Ю.В. Погоренко є цілісним науковим дослідженням, що розширює наші уявлення про закономірності транспортних процесів в неорганічних фторидах. З практичної точки зору, одержані дані є важливими для створення іон-провідних матеріалів з метою їх використання в техніці. Достовірність одержаних результатів не викликає сумнівів.

В той же час, по роботі можна висловити і деякі зауваження:

1. Не зрозуміло, як саме визначалася електропровідність зразків – імпедансним методом з еквівалентної схеми чи за допомогою моста змінного струму (на якій частоті?).
2. Вимірювання (електропровідність, ЯМР) проводилися в широкому температурному інтервалі (як нижче, так і значно вище кімнатної температури), що само по собі є складною експериментальною проблемою. Тому в дисертації потрібно було б навести схему вимірювальної комірки та описати методику.
3. В експериментальному розділі згадується метод термічного аналізу, який використовувався в роботі. Однак жодної термограми в дисертації я не побачив.
4. В роботі переконливо підтверджено наявність трьох нееквівалентних типів фторид-іонів – нерухомих F1, локально рухомих F2 та рухомих міжвузлових F3. Зростання електропровідності при підвищенні температури обумовлено головним чином збільшенням концентрації F3 за рахунок іонів у позиціях F2, кількість же іонів F1 при цьому майже не змінюється. Автор підтвердила це для усіх досліджених типів

електролітів, крім твердих розчинів гетеровалентного заміщення $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ – в цих сполуках спостерігається перехід значної кількості «нерухомих» іонів F1 у міжвузельні позиції. Чим це пояснити?

- У фторидів флюоритової структури часто спостерігається фазовий перехід α (ромбічна) в β (власне флюорит). Наприклад, у PbF_2 це відбувається при 720K (стор.36). А чи існує такий перехід у твердих розчинах на основі PbF_2 , які вивчалися в роботі?
- Якщо дані з електропровідності (табл.6.3) вірні, то число переносу іонів фтору у останнього зразка ($Pb_{0.83}Nd_{0.17}SnF_{4.17}$) має бути значно меншим, ніж 0,96 (0,74). Це помилка?
- В тексті зустрічаються помилки: «одиничні фториди» (напевно, індивідуальні?), «шарова мельниця» (кульовий млин) та деякі інші.

Наведені вище зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи в цілому і не знижують достовірності одержаних результатів.

Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням, присвяченим синтезу та вивченню неорганічних фторидів з високою аніонною провідністю. Основні її результати в достатній мірі опубліковані у фахових виданнях та апробовані на конференціях різних рівнів, включаючи міжнародні. Текст автореферату повністю відображає найбільш вагомий результати дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Юлії Володимирівни Погоренко повністю відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Результати роботи можуть бути використані в технологіях виробництва електродів для ХДС, сенсорів, іон-селективних та в інших галузях техніки, які потребують використання твердих фторидпровідних електролітів.

Завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, доктор хімічних наук, професор

*Відгук надійшов у спеціалізовану
взгук раду Д26.218.01
21.06.17р.*

*Взгук секретор: [підпис]
(Г. Дремчук)*

Андрійко О.О.

Хіміко-технологічний факультет
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
Хіміко-технологічний факультет

Підпис: *Андрійко О.О.*

Інспектор: *Севарина О.Б.*

«21» 06 2017р.

4 засвідчую