

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертацію ПОГОРЕНКО Юлії Володимирівни "Електропровідність складних фторидів плумбуму, стануму та рідкісноземельних елементів", подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Тверді фторидпровідні електроліти наразі широко досліджуються з метою подальшого використання у хімічних перетворювачах енергії, сенсорах, йон-селективних електродах, генераторах елементного фтору для потреб хімічної промисловості тощо. Важливими характеристиками такого роду функціональних матеріалів є питома електропровідність, яка має бути якомога вищою, та електронна (електронно-діркова) складова провідності, яка, навпаки, має бути якомога нижчою. Вважається, що внесок останньої зазвичай має бути на декілька (2-3 й більше) порядків нижчою за фторид-іонну провідність. За сприятливого сполучення зазначених параметрів твердого електроліту його застосування може виявитися на 50% ефективнішим за питомі характеристики деяких з уживаних наразі літєвих джерел струму. Найкращі провідні характеристики виявляють сполуки, які кристалізуються у двох структурах: кубічній типу флюориту (CaF_2) та гексагональній типу тісоніту (LaF_3). Особливо висока фторидна провідність є характерною для кубічної модифікації PbF_2 та складного фториду PbSnF_4 , у яких відбувається структурна розвпорядкованість аніонної підґратки. Що ж стосується фаз твердих розчинів на основі зазначених сполук, відомості про природу їх провідності є вкрай обмеженим. Це стосується й взаємозв'язку між складом твердих розчинів, типом їх розвпорядкування та транспортними характеристиками фаз. Виходячи зі зростаючого інтересу до такого роду об'єктів як з боку науковців, так і практичних потреб для електрофізичних пристроїв різноманітного функціонального призначення, актуальність обраної автором теми дисертаційної роботи не викликає сумнівів. Додатковим підтвердженням на користь цього є факт її виконання у відповідності до планів науково-дослідних робіт відповідної наукової установи, а саме тем: "Синтез та транспортні властивості нових сполук з високою іонною провідністю на основі складних фторидів та оксидів свинцю, олова та цирконію" (2015-2017), "Синтез та властивості складних фторидів на основі РЗЕ різних ступенів окиснення для функціональних матеріалів оптичних та електрохімічних пристроїв" (2014).

Дисертація Погоренко Ю.В. складається з анотації, вступу, 6 розділів з висновками, загальних висновків, списку використаних джерел (усього 231 найменувань) та додатків А-Г (усього 30), її викладено на 169 сторінках, і вона містить 72 рисунки та 14 таблиць. На підставі критичного огляду літературних джерел (**Розділ 1**) з'ясовано, що рекордно високими значеннями фторид – іонної провідності й водночас найнижчими значеннями електронної складової володіє α -PbSnF₄, що є значно кращими порівняно з рештою фторидних фаз – як індивідуальних сполук, так і фаз на їхній основі. Автором проаналізовано дані щодо механізмів виникнення дефектів структури фаз під дією різних чинників й показано можливість застосування ЯМР ¹⁹F спектроскопії та важливість її результатів для виявлення структурно нееквівалентних позицій йонів фтору у структурах флюориту та тісоніту. Детально проаналізовано взаємозв'язок між дефектами кристалічної структури та електропровідністю, встановлено особливу роль відхилень від стехіометрії кристалу у формуванні електрофізичних властивостей. Автором описані найбільш поширені моделі провідності, хоча при цьому залишається загадкою, до якої з них він є найбільш схильним. Дуже детально розглянуто вплив катіонного заміщення (як ізовалентного, так і гетеровалентного) у флюоритових та тісонітових структурах на їхню провідність. Особливу увагу автора привернули електроліти зі структурою гагариніту, які є відносно слабо дослідженими. Природний мінерал складу NaCaYF₆, а також інші фази цього типу кристалізуються у гексагональній сингонії. Розглянуто методи синтезу фторидних матеріалів та області їх практичного застосування, показано переваги фторид-іонних твердих електролітів перед оксид-іонними. У **Розділі 2** у традиційний спосіб описано використані реактиви та методи експериментальних досліджень. Цікавим й вельми оригінальним у методичному плані є застосований автором спосіб термічного аналізу синтезованих сполук у середовищі інертного газу (аргону); шкода, що автор надто стисло подає опис зазначеної методики. Застосуванню автором методу Вагнера приділено окрему частину серед зауважень. **Розділи 3-6** дисертації присвячено власне описові та інтерпретації одержаних автором експериментальних даних. Їх викладення побудовано переважно за схемою: синтез зразків певної системи, вимірювання провідності, оцінка частки рухливих йонів F⁻ у структурі фази, визначення електронної складової провідності, обговорення результатів. Різниця полягає у складі досліджуваних

фаз. Отже, **Розділ 3** містить дані щодо провідності складних фторидів $MPbLnF_6$ ($M - K, Rb, Ln - Y, La \div Yb$) гагаринітової структури. У **Розділі 4** викладено одержані автором результати з вивчення транспортних властивостей твердих розчинів з гетеровалентним заміщенням у системі $KYF_6 - PbF_2$. Аналогічну задачу щодо іншої системи з гетеровалентним заміщенням, а саме, твердих розчинів типу $PbSnF_4 - (Y, Ln - La \div Gd) F_3$ вирішено автором у **Розділах 5,6**. У принципі, цей матеріал можна було б вмістити у один, більший за обсягом, розділ.

Як найбільш істотні наукові результати, одержані автором дисертації, можна зазначити наступне. Встановлено залежність від складу та температури провідності цілої низки фторидів різних структур: гагаринітової структури типу $MPbLnF_6$ ($M - K, Rb, Ln - Y, La \div Yb$); флюоритової структури типу $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}(\beta-PbF_2)$, $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}(Ln - Y, La \div Gd)$. Для значної кількості з них методом Хебба-Вагнера визначено значення електронної складової провідності, а отже, й числа переносу фторид-іонів у загальній провідності. Із застосуванням методу ЯМР ^{19}F встановлено співвідношення між трьома типами йонів фтору у структурі складних фторидів та показано, що найбільшу частку рухливі міжвузлові йони F^- становлять у флюоритових структурах типу $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}(\beta-PbF_2)$, ($Ln - Y, La \div Gd$). При цьому автором виявлено низку нових, невідомих досі наукових фактів, а саме:

- встановлено, що катіонна заміна у гагаринітовій структурі $MPbLnF_6$ ($M - K, Rb; Ln - Y, La \div Yb$) на важчий аналог різним чином впливає на провідність, яка знижується у ряді $La \div Yb$ і зростає від сполук K до сполук Rb ;
- з'ясовано, що рівень провідності складних фторидів гагаринітової та флюоритової структур визначається, у першу чергу, міжвузловими фторид-іонами, частка яких є найвищою у флюоритових структурах типу $\beta-PbSnF_4$; граничний вміст гетеровалентного замісника в них є тим вищим, чим меншим є радіус катіона лантаніду.

Основні результати, що увійшли до дисертації, знайшли цілковите відображення у зазначеному в анотації до роботи та авторефераті списку робіт автора. Зміст автореферату є ідентичним змістові основних положень дисертації без доповнень або виключень.

Одержані автором результати з провідності складних фторидів можуть бути застосовані для оптимізації складу та умов синтезу фторидпровідних матеріалів для

різноманітних електрохімічних пристроїв. Результати й висновки за дисертаційною роботою можна рекомендувати до використання у НВО "Інститут монокристалів" НАН України та підприємствах електронної промисловості України.

По роботі є зауваження:

1. Мету роботи, як видається, сформульовано не надто вдало, оскільки вона має полягати не "у вивченні ..." як процесі, а у досягненні якої кінцевої точки, наприклад, у встановленні загальних закономірностей якихось процесів.
2. Низка питань стосується застосування метода Хебба – Вагнера для визначення електронної складової провідності досліджуваних фторидних систем. Так, автор пише (стор.70) про інтервал потенціалів (відносно нікелевого електрода) аж до 3.6 В. Це, за нескладними розрахунками, відповідає $\Delta G^\circ \approx -695$ кДж/моль, тобто вільній енергії утворення (а отже й електролітичного розкладання) NiF_2 . Натомість метод вимагає застосування потенціалів, далеких від напруги розкладання електроліту. Незрозуміло також, що автор вважає за стаціонарний стан: **а)** вихід кінетичної кривої струму на постійне значення при даному потенціалі (рис.4.10) чи **б)** поляризаційної кривої $I=f(E)$ при заданій температурі на плато (рис.4.11). Якщо останнє, то при майже однакових параметрах (розмірах) комірки має виконуватися співвідношення $\sigma_{(n,p)} \sim I_s$, що аж ніяк не впливає з даних автора, наведених у табл.4.4. Взагалі, простіше було б визначити напряду t_n зі співвідношення I_s / I_0 , де I_0 – початкове значення сили струму, яке нескладно розрахувати із загальної провідності та сталої комірки I/s за законом Ома та заданого (незначного за величиною) потенціалу.
3. Аналізуючи температурну залежність провідності (стор.30-31), автор виводить рівняння Арреніуса – Френкеля (6) з температурних залежностей концентрації та рухливості носіїв заряду (1-4). Проте, на відміну від рівняння (5), рівняння (3,4) є чисто експоненційними. Насправді, рівняння (4) має дещо інший вигляд. Рухливість пов'язана з коефіцієнтом дифузії (D_i) рівнянням Нернста-Ейнштейна:

$$\mu_i = D_i z e / k T = (z e / k T) D_0 \exp(-\Delta E_a / k T),$$

тобто залежність не є чисто експоненційною. Далі, "фарадеївський фазовий перехід" проявляється не у вигляді "перегину", як то стверджує автор на стор.112, 126, а "зламу". Незрозуміло, чому автор представляє температурну залежність електронної

провідності (стор.105, рис.5.3) у координатах Арреніуса – Френкеля, якщо вона має не дифузійну природу, а скоріш за все є стрибковою. Виникає також питання щодо застосування гладких (не платинованих) пластин в якості електродів при вимірах провідності (стор.70).

4. Автор помилково вважає, що залежність параметра решітки твердого розчину $\text{PbF}_2\text{-KYF}_4$ від складу не суперечить правилу Вегарда (стор.88), хоча останнє говорить про лінійний характер залежності. Далі, автор стверджує (стор.107), що заміщення частини йонів Pb^{2+} у PbSnF_4 на Y^{3+} призводить до зростання параметрів елементарної комірки. Проте, цього аж ніяк не видно з рис.5.5, хоча об'єм комірки, дійсно, з незрозумілих причин зростає. Оскільки розміри йона Y^{3+} менші за такі для Pb^{2+} , мала б спостерігатися обернена картина.

5. Автор стверджує (по усьому тексту), що методом ЯМР ^{19}F визначено концентрацію та рухливість йонів F^- , що не зовсім вірно. Насправді метод дозволяє оцінити відносну частку рухливих йонів F^- серед решти фторид-іонів.

6. У роботі є неточності в оформленні даних та невдалі вислови, як от:

– "великі (?) значення $\Delta G_{\text{утв.}}$ "; насправді вони є від'ємними і великі лише за абсолютною величиною;

– автор вживає терміни "йон, йонна" поряд з "іон, іонна", що є некоректним;

– на осях ординат температурних залежностей провідності позначено $\lg \sigma T$, См/см ; натомість слід записувати $\lg(\sigma T)$, $[(\text{См/см}) \cdot \text{К}]$; на осях абсцис слід записати розмірність (К^{-1}); є відмінність у основі логарифма (\lg , \ln) у тексті й на рисунках при описі частотних залежностей провідності (по усьому тексту);

– замість I , $\mu\text{А}$ слід писати I , мкА ;

– на рис.6.9,б наявна точка, що стосується Y^{3+} , який автор чомусь відніс до "лантаноїдів" (у підписі до рисунку);

– на рис.5.17 (у підписі) відсутня розшифровка номерів кривих;

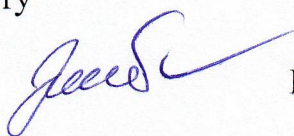
– зустрічаються непоодинокі невдалі вислови у тексті, як от: "протікання" (по усьому тексту, слід "перебіг"); "дільниці" (стор.90, слід "ділянки"); "п'ятикратний" (стор.63, слід "п'ятиразовий"); "приймає (участь)" (стор.51 тощо, слід "бере (участь)").

7. Шкода, що такі важливі з практичної точки зору результати не захищено бодай одним патентом на винахід.

Проте зазначені недоліки не позначаються суттєво на вельми сприятливому враженні від рецензованої роботи. Основний зміст дисертації викладено у послідовній і логічній формі, ілюстративний матеріал подано сприйнятливо й розбірливо. Текстовий матеріал викладено з використанням хорошої літературної української мови та коректної хімічної термінології. В цілому, дисертаційну роботу Погоренко Ю.В. виконано на високому експериментальному й методичному рівнях, а одержані в ній результати є достовірними, надійними та добре обґрунтованими. Результати роботи висвітлено у 7 статтях, з них у 6 статтях, опублікованих у фахових наукових виданнях. Роботу апробовано на наукових конференціях різних рівнів (усього 11), у тому числі 4 міжнародних.

Вважаю, що кваліфікаційна робота "Електропровідність складних фторидів плумбуму, стануму та рідкісноземельних елементів", являє собою цілісне та завершене наукове дослідження, яке відповідає вимогам пп. 11 та 13 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Погоренко Ю.В. заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.


Офіційний опонент, завідувач
відділу хімії функціональних неорганічних
матеріалів Фізико-хімічного інституту
ім. О.В. Богатського НАН України,
доктор хімічних наук, професор




В.Ф. Зінченко

Підпис Зінченка В.Ф. засвідчую:

Вчений секретар інституту,
кандидат хімічних наук

Є.В. Шабанов

Відгук надійшов у спец.роду Дзр. 218. 01. 19.06.17н.
Вчений секретар:  (Т. Яремчук)