

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Г.Ш.Шехтмана  
«Катионная проводимость твёрдых электролитов с каркасными структурами»,  
представленной на соискание ученой степени доктора  
химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Работа Г.Ш.Шехтмана посвящена систематическому изучению ионной проводимости каркасных соединений щелочных металлов. Твёрдые электролиты и суперионные проводники являются важным элементом современного технологического уклада. Они представляют собой необходимые элементы разнообразных датчиков, сенсоров, аккумуляторов и других электрохимических устройств. Но, пожалуй, ещё более важную роль играют эти материалы как модельные в деле изучения закономерностей диффузии в твёрдом теле. Их использование позволяет многократно поднять точность диффузионных экспериментов, делает доступными для измерений область относительно низких температур, где ярко проявляются эффекты, связанные с взаимодействием подсистемы атомных и электронных дефектов, коллективные эффекты подсистемы атомных дефектов и пр. Именно в таком температурном интервале до 800°C выполнены исследования, представленные в рассматриваемой диссертации. Поэтому расширение круга ионных проводников и систематическое изучение их кинетических свойств являются, безусловно, актуальной задачей.

В качестве объектов автором выбраны три группы материалов - соединения со структурой, основанной на структуре  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ; со структурой антифлюорита и со структурой, основанной на структуре кристобалита. Эти материалы представляют собой разные варианты каркасных соединений, в которых хорошо разделяются ионы, входящие в состав жёсткого остова, практически, не принимающие участия в диффузионных процессах, и подвижные ионы в пространстве между структурными фрагментами каркаса. Для щелочных металлов, представляющих собой объекты с предельно низкой степенью ковалентности, такие материалы могут пролить свет на коллективные процессы в подсистеме подвижных ионов. Действительно, анализ влияния гетеровалентного замещения по подрешёткам подвижных ионов и ионов каркаса позволили автору сделать вывод, что основным фактором, определяющим ионную проводимость таких материалов, является концентрация носителей заряда. Поскольку щелочные металлы одновалентны, то гетеровалентное замещение порождает вакансии в их подрешётке. Убедительно показано, что именно концентрация вакансий и определяет максимальную проводимость всякого материала, в зависимости от концентрации заместителя.

Вызывает интерес результат, связанный с выделением вклада механизма типа "зубчатое колесо" в общую диффузионную подвижность ионов. На мой взгляд, выделение такого сложного вклада, фактически, являющегося результатом кооперативных взаимодействия подвижного иона и большого фрагмента решётки, выполнено вполне убедительно.

Следует отметить, что большой набор ионов-заместителей и использование всех щелочных металлов в качестве подвижных ионов, позволил автору получить широкий спектр соединений, позволяющий проследить за влиянием различных факторов на величину диффузионной подвижности ионов щелочных металлов в каркасных структурах. Особенно приятно видеть выделение роли таких сложно учитываемых факторов, как поляризуемость ионов, как входящих в состав каркаса, так и подвижных. Вообще, выполненное в последней главе разделение вкладов различных механизмов взаимодействия подвижных ионов с решёткой в величину энергии активации диффузии, сформулированное не на языке универсальных величин, таких как поляризуемость и величина ионного радиуса, представляют собой, по моему мнению, генеральную линию развития физики и химии суперионных проводников. Именно так можно перейти к универсальным закономерностям, лежащим в основе явлений ионного переноса.

Вышесказанное позволяет заключить, что работа Г.Ш.Шехтмана содержит наряду с огромным экспериментальным материалом, важные фундаментальные результаты.

Описание экспериментальной процедуры и согласованность полученных экспериментальных данных не оставляют сомнений в достоверности результатов.

В то же время, как в любой другой большой работе, здесь содержатся и недостатки.

1. Автор практически все свои результаты интерпретирует с точки зрения геометрического фактора - соотношения размера подвижного иона и сечения проводящего канала. Только в тех случаях, когда такая интерпретация даёт тенденцию, противоположную ожидаемой, он привлекает для объяснения другие механизмы взаимодействия подвижного иона с каркасом. Такая позиция представляется чересчур предвзятой. Например, при разделении вкладов геометрического фактора и поляризуемости в твёрдых электролитах на основе алюмината, галлата и феррита щелочных металлов (п. 4.5) показано, что оба этих фактора приводят к одинаковой тенденции в зависимости энергии активации. Это означает, что априорное пренебрежение поляризационным, а возможно и другими, например, учётом степени ионности связи, факторами при анализе влияния замещений на энергию активации диффузии может приводить к переоценке важности геометрического фактора.

2. Автор много и плодотворно использует метод рентгеноструктурного анализа и нейтронографии. Использует и полнопрофильный метод уточнения. При этом странным выглядит то обстоятельство, что рассуждая о роли размера сечения канала, он не пытается его вычислить, так, чтобы пользоваться этой величиной для интерпретации данных по химически разным системам. Хотя использованный пакет GSAS позволяет это сделать. Представляется, что именно на таком пути - использования ясных физических величин - может лежать модель, объясняющая высокую ионную подвижность.

3. Во многих случаях автор привлекает предположения о формировании комплексов, состоящих из вакансии в составе каркаса и подвижных ионов (одного или более, в зависимости от заряда вакансии). Это вызывает определённое недоумение. Во-первых, хотелось бы узнать, какие имеются аргументы в пользу формирования таких комплексов, кроме того, что это предположение объясняет наблюдаемое поведение ионной проводимости. Во-вторых, автор почему-то возлагает ответственность на эти комплексы за концентрационную зависимость энергии активации диффузии, см., например, интерпретацию зависимости, приведённой на Рисунке 4.75. Но если такие комплексы работают как ловушки подвижных ионов, то они могут изменить концентрацию последних, но не их энергию активации. Если же ловушка не слишком прочна и ион, захваченный ею, всё же может принимать участие в переносе, то следует рассматривать два сорта ионов с разными энергиями активации. Суммарный поток будет суммой вкладов обеих сортов и не будет, вообще говоря, линейным в Аррениусовских координатах.

4. В целом вызывает недоумение стремление автора избежать описания наблюдаемых явлений на языке таких объективных величин, как эффективные заряды, размеры каналов проводимости, поляризуемость и пр. Исключение составляет только самый последний пункт диссертации 4.5, где такой анализ выполнен, (см. выше). При этом в качестве параметра, описывающего геометрические размеры каналов проводимости используется ионный радиус замещающего иона. Ясно, что деформация канала при замещении может и не совпадать с этой величиной.

В число недостатков я бы внёс и отсутствие ясных рисунков, по которым можно было бы составить представление о структуре обсуждаемых материалов в первой главе диссертации.

Несмотря на это, считаю, что диссертационная работа Г.Ш.Шехтмана представляет собой законченное исследование по актуальной теме и выполнено на высоком научном уровне. Основные результаты опубликованы в научных журналах из списка ВАК (74 публикации), доложены на многих российских и международных конференциях. Практическую важность работы подтверждает наличие 6-ти патентов и авторских

свидетельств, полученных в процессе выполнения оной. Автореферат отражает суть и содержание диссертации. По актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы и научной значимости результатов диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент, Титов Александр Натанович,  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник лаборатории нанокompозитных мультиферроиков Института  
физики металлов УрО РАН,  
620076 Екатеринбург, ул. Коркинская дом 4.  
(3432)2516343  
antitov@mail.ru  
24.09.2015



А.Н.Титов

Подпись А.Н.Титова подтверждаю



Подпись Титова  
заверяю  
Руководитель общего отдела  
Лямина Н.Ф.Лямина  
"24" 09 20 15.