

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию

Беспрозванных Надежды Владимировны «Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов слоистой структуры», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация посвящена проблеме получения новых материалов с регулируемыми физико-химическими свойствами и являющимися перспективными для использования в качестве ионных проводников и катализаторов. Объектами исследования были выбраны титанаты, станнаты (группы голландита-рамделлита) и висмутаты металлов I и II групп.

Структуры соединений группы голландита и рамделлита относятся к туннельному типу, что делает возможным возникновение в них значительной ионной проводимости обусловленной наличием катионов щелочных металлов. Изучение изоморфных замещений в данных соединениях, разработка новых методов их синтеза и модифицирования интересны с точки зрения кристаллохимии данных соединений и расширяют возможности их применения в качестве современных функциональных материалов. Так, калиевые голландиты, рассматриваемые в представленной работе, интересны своими каталитическими свойствами в реакциях окисления-восстановления различных газов (CO , NO_x , H_2). Голландиты с низким содержанием калия и рамделлиты являются перспективными электродными материалами для перезаряжаемых аккумуляторных батарей, а твёрдые электролиты на основе оксида висмута – для использования в качестве материалов газовых сенсоров и электрохимических элементов с проводимостью по кислороду. Повышенный интерес к исследованиям ионных твердых электролитов (ТЭ) наблюдается с 60-х годов прошлого

века. Компактность, простота и надежность конструкций электрических ячеек с керамическими твердыми электролитами обусловили интерес к поиску ТЭ, способных длительно и устойчиво работать в широком интервале температур, поэтому **актуальность и практическая значимость** диссертационной работы не вызывает сомнений.

Диссертация Н.В. Беспрозванных состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков, 7 таблиц и 149 ссылок на литературные источники. Материалы диссертации представлены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных изданиях, входящих в Перечень ВАК и индексирующихся в базе данных Scopus и Web of Science, а также 27 тезисах докладов на научных конференциях. **Апробацию работы и публикацию результатов** можно считать достаточными.

Во введении диссертации обоснована актуальность темы выполненного исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, и указан личный вклад соискателя.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором кратко описаны особенности строения рассматриваемых туннельных и слоистых висмутсодержащих материалов, а также приведены основные методы их получения и свойства.

Во второй главе описаны методы синтеза и исследования изучаемых материалов. Представлены сведения об использованных реактивах, дано подробное описание твердофазного синтеза и использованной цитратно-нитратной золь-гель методики, а также описан способ выщелачивания полученных голландитов. Далее перечислены физико-химические методы исследования, использованные для анализа полученных материалов: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, термический анализ, электрофизические измерения, выполненные двухконтактным методом, и метод исследования зарядно-разрядных вольт-амперных характеристик модельных аккумуляторов. Приведены результаты исследования каталитических свойств

синтезированных материалов в реакциях окисления CO и H₂ и определена удельная поверхность некоторых из них методом низкотемпературной сорбции азота (метод БЭТ). Комплекс применённых методов и набор использованного современного оборудования являются достаточными для решения поставленных в диссертации задач.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования туннельных материалов: голландитов и рамделлитов, основными из которых являются:

1. При изучении станнатных голландитов установлено, что применение золь-гель синтеза позволяет снизить температуру термообработки и значительно сократить её длительность, полученные таким образом материалы более плотные и при высоких температурах показывают проводимость выше, чем синтезированные твёрдофазным методом. Изученные голландиты проявляют себя как среднетемпературные катализаторы в реакции окисления H₂.

2. В процессе исследования станнатных рамделлитов выявлено формирование ранее не изученного соединения предположительного состава Li₂In₂Sn₃O₁₀. Проводимость полученных образцов в системе общей формулы Li_{2+x}In_{2+x}Sn_{2-x}O₈ повышается при увеличении содержания лития и индия в твёрдом растворе, прямо пропорционально содержанию этих элементов.

3. Полученные золь-гель методом титанатные голландиты проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO и H₂ и имеют достаточно развитую удельную поверхность. При изучении электропроводности данных материалов выявлено, что наибольшей проводимостью обладает образец состава K₂Cr₂Ti₆O₁₆. Установлено, что выщелачиванием титанатных голландитов удается снизить содержание калия в образцах без разрушения структуры, однако, это не приводит к существенным улучшениям как каталитических, так и электрофизических свойств указанных материалов.

4. Используя при получении титанатных рамделлитов синтез золь-гель методом, удалось сократить количество стадий термообработки, снизить температуру обжига и уменьшить выдержку. Большинство полученных

рамделлитов показали высокий уровень электропроводности и имели близкие значения удельной электропроводности: при средней температуре 500 °С она составляла от 1.55×10^{-2} до 4.37×10^{-2} См/см.

Четвёртая глава содержит экспериментальные результаты физико-химических испытаний композитных материалов на основе оксида висмута. Соискателем был изучен ряд частных разрезов систем $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}'_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$). Впервые синтезированы композиционные материалы на основе твёрдых растворов β -типа $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и соединений $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, BiFeO_3 , $\text{Bi}_{18}\text{CrO}_{30}$, $\text{Bi}_6\text{CrO}_{12}$, $\text{Bi}_{38}\text{CrO}_{60}$, $\text{Bi}_{24}\text{CoO}_{37}$. Показано, что максимальное влияние на проводимость в изучаемых системах наблюдается при введении Fe_2O_3 .

В заключении подведены итоги исследований, которые сформулированы в виде основных выводов. Наиболее значимым, по мнению оппонента, является то, что применение разработанной автором модификации цитратно-нитратной золь-гель методики позволяет получать материалы с достаточно высокой удельной поверхностью и, как следствие, улучшенной каталитической активностью, а некоторые предложенные слоистые висмутсодержащие композиты показали высокий уровень смешанной (кислород-электронной) электропроводности. Таким образом, синтезированные материалы перспективны для практического использования.

Достоверность результатов не вызывает сомнений, так как экспериментальные данные были получены с привлечением современных физико-химических и структурных методов анализа и исследовательского оборудования мирового уровня.

Изложенный и проиллюстрированный материал диссертации позволяет считать **научные положения**, выносимые на защиту, и **выводы обоснованными**.

В целом, работа оставляет хорошее впечатление, но имеются следующие вопросы и замечания:

1. Как фиксировалась точка гелеобразования при использовании цитратно-нитратной золь-гель методики?

2. На странице 16 литературного обзора, где речь идёт о недостатках золь-гель метода, написано, что “...некоторые алкоголяты не растворимы в распространенных растворителях”. Какие именно алкоголяты и в каких растворителях нерастворимы?
3. В разделе 2.1.3. (стр. 42) отмечено, что при обработке образцов смесью концентрированной серной кислоты (30 об.%) и перекиси водорода (70 об.%), наблюдается выделение газа. Какой газ выделяется?
4. На рисунке 3.12 (стр. 66) для образца № 3 приводятся четыре значения электропроводности при $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Чем это объясняется?
5. В тексте диссертации неоднократно упоминается о процессах окисления-восстановления. При этом не приведена ни одна окислительно-восстановительная реакция.
6. Допущены некоторые небрежности при оформлении текста диссертации: отсутствует выравнивание полей по правому краю, есть пунктуационные ошибки, лишние/отсутствующие пробелы, присутствует сленг. Например, в разделе 2.2.5 (стр. 47) говорится о сушке образцов, а не высушивании. На стр. 9 отсутствуют инициалы перед фамилией академика Януша Брониславовича Данилевича.

Сделанные замечания не являются существенными и не снижают общей положительной оценки проведённого исследования, которое представляет собой завершённую научно-квалификационную работу и содержит решение задач, связанных с синтезом новых материалов, перспективных для применения в качестве ионных проводников и катализаторов.

Диссертационная работа «Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландитараделлита и висмутатов слоистой структуры» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» в пунктах: п.5. изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений; п.10. связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления

химической реакции; п. 11. физико-химические основы процессов химической технологии; отрасль наук – химические науки., а также требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (раздел II, пункты 9-14). Текст автореферата отвечает содержанию диссертации. Считаю, что её автор Беспрозванных Надежда Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
доцент кафедры физической химии
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургского
государственного электротехнического
университета «ЛЭТИ» имени
В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)»
кандидат химических наук по
специальности 02.00.04 – «Физическая
химия», доцент
Рахимова Ольга Викторовна

О.В. Рахимова
«19» *сентября* 2017 г.

Почтовый адрес: Россия, 197376,
Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова,
д. 5
телефон: +7(812)994-06-79
e-mail: olga-18061963@yandex.ru



ПОДПИСЬ
РАХИМОВА О.В.
Ч.ОК
РУКИ ЗАБЕРЯЮ
ШУБИНСКИЙ
2016 г.