

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, чл.-корр. РАН

В.К. Иванов

«16» января 2017 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

на диссертацию **Беспрозванных Надежды Владимировны** на тему  
**«Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на  
основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и  
висмутатов слоистой структуры»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.04 – физическая химия

Создание новых практически востребованных твердых электролитов, необходимых для достижения прорывных результатов в катализе, топливной энергетике, электронике и в других смежных областях, неразрывно связано с квалифицированным анализом структурных особенностей перспективных оксидных систем и требует установления фундаментальных зависимостей состав – строение – свойства.

В частности, большое внимание привлекают системы с туннельной структурой типа голландита и рамделлита, в которых одномерные туннели,

вытянутые вдоль одной из кристаллографических осей, заполнены крупными одно- и двухзарядными катионами, что обеспечивает их повышенную подвижность, а также слоистые висмутаты, которые показали свою высокую электропроводность и каталитическую активность в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub>, а также в реакции восстановления NO<sub>x</sub> углеводородами.

Изучение возможностей допирования *d*-элементами базовых и известных систем, установление концентрационных границ существования однофазных материалов, полученных с применением двух различных методов, определение целевых свойств полученных материалов – электрофизических свойств и каталитической активности на примере реакций окисления CO и H<sub>2</sub> позволит значительно продвинуться к созданию практически значимых функциональных материалов класса станнатов, титанатов и висмутатов металлов I и II групп, что, несомненно, говорит об **актуальности** проработанной в диссертации тематики.

**Научная новизна** работы состоит, прежде всего, в разработке энергоэффективной методики получения перспективных фаз голландита-рамделлита (станнатов и титанатов), отличающейся пониженными температурами термообработки и экспозицией и позволяющей синтезировать целевые фазы с высокой удельной площадью поверхности, что приводит к значительному повышению каталитической активности, а также в установлении их электропроводящих свойств. Помимо этого, в рамках диссертационной работы впервые синтезированы и изучены композиционные материалы на основе MeO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где Me = Ba, Sr, Ca), модифицированные железом, кобальтом и хромом; выявлено, что наибольшее повышение электропроводности (1-2 порядка) по сравнению с исходными ромбоэдрическими фазами позволяет введение оксида железа с содержанием от 30 до 40 мол. %.

**Практическая значимость** диссертационной работы определяется высокой потребностью производства в эффективных каталитических материалах, что возможно реализовать при использовании разработанных методик синтеза голландитовых фаз, необходимостью получения

электропроводных материалов на основе фаз со структурой рамделлита, а также востребованностью твердых электролитов на основе висмутатных систем с кислородной проводимостью в качестве чувствительных материалов газовых сенсоров и электрохимических элементов. Разработанные методики синтеза целевых фаз могут быть масштабированы и внедрены в производство, в том числе и для применения в ink-jet печати.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций** необходимо кратко проанализировать содержание диссертации. Работа изложена на 120 стр., содержит 50 рисунков и 7 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, методической главы, двух экспериментальных глав, заключения и списка литературы из 149 наименований.

В **первой главе** автор подробно проанализировала классификацию, пути получения и свойства твердых электролитов с упором на особенности электролитов с туннельной структурой (голландиты и рамделлиты) и слоистые висмутаты кальция, стронция и бария.

Во **второй главе** описаны особенности методов синтеза образцов, использованные физико-химические методы исследования, методики изготовления модельных образцов аккумуляторов, изучения их зарядно-разрядных характеристик и исследования каталитических свойств полученных материалов.

**Третья глава** посвящена получению и исследованию фаз со структурой голландита и рамделлита, причем и для станнатов, и для титанатов образцы синтезировались как с применением классического твердофазного синтеза, так и с использованием приемов золь-гель технологии. Установлены области существования твердых растворов на основе вышеназванных фаз. Экспериментально показано, что особенности методик золь-гель синтеза дают возможность смягчить условия получения целевых фаз, что приводит к росту производительности катализаторов в реакциях окисления монооксида углерода и водорода в 3 и в 5 раз, соответственно. Найдены оптимальные составы, позволяющие на порядок повысить проводимость материалов.

Особенный интерес вызывает эксперимент по химической обработке образцов в системе  $K_2O-Me_2O_3-TiO_2$  ( $Me = Fe, Cr, Ga$ ) смесью серной кислоты и пероксида водорода, который свидетельствует о том, что несмотря на снижение содержания калия на 35, 10 и 26 % в соответствующих системах разрушения голландитовой структуры не происходит.

В **четвертой главе** впервые описаны методы получения и результаты исследования электрофизических характеристик образцов в системах  $(MeO)_x(Bi_2O_3)_{1-x}-Me'_2O_3$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Me' = Fe, Cr, Co$ ). Показано, что в изученных частных разрезах кристаллизуются композиционные материалы. При этом введение железа в количестве 30-40 мол. % позволяет значительно (на 1-2 порядка) повысить электропроводность по сравнению с исходными ромбоэдрическими фазами  $(MeO)_x(Bi_2O_3)_{1-x}$ .

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **научные положения, выводы и рекомендации имеют высокое значение для развития физической химии**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования, и являются полностью научно обоснованными.

Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены и обсуждены в рамках широкого спектра международных и российских научных мероприятий.

При общей положительной оценке по диссертации Н.В. Беспрозванных можно сделать следующие **замечания** и задать некоторые **вопросы**:

1) Чем обусловлен выбор именно трехступенчатого режима термической обработки образцов?

2) Насколько охарактеризован состав полученной новой фазы  $Li_2In_2Sn_3O_{10}$ ? Проводился ли ее химический анализ?

3) Так как некоторые компоненты ( $Li_2CO_3, Bi_2O_3$ ) в случае применения классического варианта твердофазного синтеза вводились с избытком относительно целевых составов, желательно было бы



характеризовать полученные образцы не только с применением РФА, но выполнять химический анализ итогового содержания лития и висмута.

4) Чем объясняется значительный рост производительности катализаторов в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub> на образцах, полученных с использованием золь-гель метода, по сравнению с таковыми, полученными твердофазным спеканием? Измерялась ли во втором случае удельная площадь поверхности? Рассчитывались ли размеры кристаллитов соответствующих фаз?

5) Было бы интересно осуществить эксперименты по интеркалированию Li<sup>+</sup> в образцы, обедненные калием в результате химической обработки смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

6) Отсутствует обоснование того, что при изучении висмутатных систем использовалось соотношение CaO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отличное от использованных соотношений SrO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Из замечаний редакционного порядка – в работе присутствуют неудачные выражения (например, «беловатый раствор», «NH<sub>4</sub>OH» и др.), некорректно применены термины (например, «раствор SnCl<sub>4</sub>», «раствор TiCl<sub>4</sub>»), имеются погрешности в оформлении рисунков (например, на рис. 3.22 не обозначена ось). Кроме того, более правильным было бы использовать не выражение «двух- и пятивалентные ионы», а «двух- и пятизарядные ионы» или «ионы металлов в степени окисления +II и +V».

Высказанные замечания не имеют принципиального значения и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Таким образом, в рамках диссертации поставлена и решена важная и актуальная задача, получены научные результаты, способствующие развитию физической химии и неорганического материаловедения: разработаны энергоэффективные методики синтеза станнатов и титанатов со структурой голландита K<sub>2</sub>O–Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> (Me = Ga, Al, Cr, In, Fe), K<sub>2</sub>O–Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> (Me = Fe, Cr, Ga) и рамделлита Li<sub>2</sub>O–Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> (Me = In, Fe), Li<sub>2</sub>O–Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Me'<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO)–TiO<sub>2</sub> (где Me = In, Fe, Cr, Co, Sb; Me' = Nb, V) с улучшенными

каталитическими свойствами в реакциях окисления CO и H<sub>2</sub> и повышенной электропроводностью, а также висмутатов кальция, стронция и бария, модифицированных железом, хромом и кобальтом, определены концентрационные границы существования этих фаз, выявлены наиболее перспективные составы с точки зрения каталитической активности и электропроводности. Определены числа переноса ряда синтезированных композитов в системах (MeO)<sub>x</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>-Me'<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me= Ca, Sr, Ba, Me'= Fe, Cr, Co).

Полученные автором результаты создают предпосылки для создания практически востребованных неорганических материалов с улучшенными значениями электропроводности и каталитической активности, которые могут найти применение при осуществлении гетерогенного катализа реакций различного типа, а также в качестве материалов электрохимических ячеек и газовых сенсоров.

В диссертации и автореферате имеются необходимые ссылки на соавторов в случае проведения совместных исследований. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертация заслушана и обсуждена на расширенном коллоквиуме лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН 12 января 2017 г. (протокол № 1).

Диссертация Беспрозванных Надежды Владимировны на тему «Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов слоистой структуры» представляет собой законченное и целостное научно-квалификационное исследование, которое по своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объему и степени обоснованности полученных результатов соответствует требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор достойна присуждения  
искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник,  
доктор химических наук  
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия),  
профессор,  
член-корреспондент Российской академии наук  
Севастьянов Владимир Георгиевич

Ведущий научный сотрудник,  
кандидат химических наук  
(специальности 02.00.01 – неорганическая химия и  
02.00.04 – физическая химия)  
Симоненко Елизавета Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
(ИОНХ РАН),

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31,

Тел./факс: +7 (495) 954-41-26

e-mail: v\_sevastyanov@mail.ru, ep\_simonenko@mail.ru