

ОТЗЫВ

о диссертации Н.В.Беспрозванных «Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов слоистой структуры», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия

Диссертационная работа Н.В.Беспрозванных посвящена **актуальной** в настоящее время проблеме – поиску и экспериментальному обоснованию составов сложных оксидов, перспективных в качестве основы для материалов для выработки (твердооксидные источники тока) и сохранения (аккумуляторы) энергии. На сегодняшний день этой проблеме посвящается огромное количество исследований, связанных с поиском новых сложных оксидов, обладающих ионной и электронно-ионной проводимостью. Следует заметить две особенности этих работ: во-первых, они ведутся, как правило, не систематически и, во-вторых, эти сложные оксидные системы зачастую проявляют еще и каталитические свойства, что делает их систематическое изучение как в плане электрофизических, так и каталитических свойств чрезвычайно важным.

Диссертантка выбрала для своего исследования с одной стороны туннельные структуры типа голландита и рамделлита а также висмутаты элементов II группы со слоистой структурой, допированные различными элементами. Туннельные структуры, в которых содержится литий, могут оказаться хорошими литиевыми проводниками для литиевых батарей, а нестехиометрия, возникающая при гетеровалентном легировании голландитов вкупе с наличием туннелей весьма перспективна для кислородной проводимости. Достаточно подробный и современный литературный обзор исчерпывающе обосновывает выбор объектов исследования и постановку его целей и конкретных задач.

Н.В.Беспрозванных выполнила очень большую экспериментальную работу по синтезу широкого ряда соединений и твердых растворов, включающих в качестве допантов различные непереходные и переходные элементы. Синтез проводился двумя методами, что позволило сравнить результаты и выяснить преимущества и недостатки каждого метода для получения конкретных структур с определенными характеристиками. Все полученные образцы были охарактеризованы очень подробно по составу,

структуре, морфологии. Использование современных физико-химических методов – рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, комплексного термического анализа, а также основных методов исследования функциональных характеристик – электрофизических и каталитических, сопровождаемых анализом возможных ошибок, обеспечивает **достоверность** полученных результатов.

Несомненной заслугой автора является установление концентрационных пределов существования твердых растворов со структурой голландита и рамделлита а также обнаружение нового соединения $\text{Li}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{10}$ и расшифровка его рентгенограммы с определением параметров структуры. Для всех исследованных систем изучены электрофизические и каталитические свойства на основе окисления CO и H_2 и продемонстрирована их зависимость от концентрации и природы допанта. Проведено выщелачивание голландитовых фаз, содержащих титан, и убедительно показано, что оно не приводит к разрушению структуры голландита при достаточно существенном понижении концентрации калия. Это весьма интересное заключение, поскольку удаление калия приводит к освобождению туннелей в структуре и влияет на электропроводность. На этой основе был создан модельный аккумулятор.

В работе были достаточно подробно исследованы слоистые композитные материалы на основе оксида висмута. Судя по представленным материалам по электропроводности композитов, содержащих железо, и оригинальному методу определения долей электронной и ионной составляющей проводимости эти материалы оказываются перспективными в качестве электронно-ионных и ионных (по кислороду) проводников для топливных элементов, причем композиты на основе кальция имеют максимальную ионную проводимость, а на основе бария при таком же содержании железа (40 мол%) электропроводность в равной степени определяется электронным и ионным переносом. Это очень важно, поскольку использование в твердооксидных топливных элементах соединений с близким составом и структурой устраняет одно из основных препятствий на пути создания SOFC – разницу в коэффициентах термического расширения катодов, анодов и электролитов.

Систематический подход к изучению оксидных систем со структурами голландита и рамделлита а также исследования композитов на основе

оксида висмута представляют несомненную **научную новизну** и определяют **практическую значимость** данного исследования.

В ходе прочтения работы, написанной хорошим языком и прекрасно дополненной таблицами и рисунками, естественно возник ряд замечаний и вопросов.

1. Количества веществ для получения оксидных систем рассчитываются в молях, поэтому совершенно не понятно, почему автор приводит концентрации растворов для золь-гельного синтеза в г/л. (стр.40) Это сильно затрудняет оценку результатов синтеза при чтении диссертации.
2. На стр.41 вызывает недоумение фраза «Суммарное количество лимонной кислоты.... рассчитывали, исходя из уравнений окислительно-восстановительных реакций, что составляло...». Во-первых, лимонная кислота образует цитратные комплексы со всеми компонентами смеси, поэтому откуда взялись окислительно-восстановительные реакции неясно. Во-вторых, известно, что эта кислота образует комплексы в соотношении 1:1, поэтому соотношения 1:5 и 1:1.5 на грамм-формулу также непонятны в соединениях, содержащих до 10 атомов металлов.
3. На стр. 55 приводится величина проводимости в индий-содержащих голландитах порядка 10^{-6} См/см, которая трактуется как достаточно высокая вряд ли может считаться такой. В то же время в работе не обсуждаются хотя бы предположительно причины наличия экстремумов на кривых электропроводности (стр. 56, 66).
4. В работе убедительно показано, что для исследованных голландитов и рамделлитов наибольшее положительное влияние на все важные характеристики – устойчивость, электропроводность, каталитическую активность оказывает введение хрома, в то время как в висмутатах именно введение железа играет столь же положительную роль. Хотелось бы посоветовать автору в ее дальнейших работах над этими перспективными системами попытаться разобраться в причинах такого различия.

Однако все высказанные замечания не имеют принципиального значения, не влияют на выводы и заключения и, следовательно, не снижают общей высокой оценки работы. Все полученные данные отличаются корректностью, научной новизной.

Работа представляет собой достаточно большое, законченное экспериментальное исследование, обсуждение результатов проведено на хорошем теоретическом уровне. Выводы работы вполне обоснованы. Работа написана хорошим языком и грамотно скомпонована, что оставляет приятное впечатление при прочтении.

Диссертация Н.В.Беспрозванных достаточно апробирована – 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, материалы работы докладывались на солидных Российских и международных конференциях. Реферат составлен в соответствии с требованиями ВАК и лаконично, но полностью отражает содержание диссертации.

Все вышесказанное позволяет заключить, что работа Н.В.Беспрозванных отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (Положение о присуждении ученых степеней, утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Профессор кафедры общей и
Неорганической химии Института Химии
СПбГУ, д.х.н.

Н.В.Чежина

Личную подпись заверяю

начальник отдела кадров №3

Н.И.Иванов



01.2017

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Чежина Наталья Владимировна
доктор химических наук по специальности
02.00.01 – «Неорганическая химия», профессор

Почтовый адрес: Россия, 198504, Санкт-Петербург,
Петергоф, Университетский проспект, дом 26
телефон: +7(921)921-23-30
e-mail: chezhina.natalia@gmail.com , n.chezhina@spbu.ru