

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

О присуждении **Беспрозванных Надежде Владимировне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов слоистой структуры» в виде рукописи **по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, принята к защите** «22» ноября 2016 года, **протокол № 142, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).**

Соискатель **Беспрозванных Надежда Владимировна**, 29 декабря 1980 года рождения, в 2004 году окончила Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет), кафедру общей химической технологии и катализа, получив степень магистра техники и технологии по направлению «Химическая технология и биотехнология».

Беспрозванных Н.В. являлась аспирантом заочной формы обучения в Федеральном государственном унитарном предприятии «Российский научный центр «Прикладная химия» (приказ № 106 от 21.06.2004, срок аспирантуры 21.06.2004–16.01.2007), затем была переведена в очную аспирантуру по специальности 02.00.04 – «физическая химия» в Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (приказ № 167к от 29.12.2006, срок аспирантуры 01.01.2007–30.06.2008).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории исследования наноструктур научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории исследования наноструктур.

Научный руководитель – кандидат химических наук Синельщикова Ольга Юрьевна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория исследования наноструктур, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Чежина Наталья Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии Института Химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета;

Рахимова Ольга Викторовна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ»

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Беспрозванных Н.В., подготовленный и подписанный главным научным сотрудником лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН Севостьяновым Владимиром Георгиевичем и ведущим научным сотрудником лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, кандидатом химических наук Симоненко Елизаветой Петровной и утвержденный директором ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем. Отзыв ведущей организации обсужден на расширенном коллоквиуме лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, протокол № 1 от 12 января 2017 года. В отзыве **отмечается следующее.** Сформулированные в диссертации Беспрозванных Н.В. научные положения, выводы и рекомендации имеют высокое значение для развития физической химии,

базируются на объёмном проанализированном и корректно обобщённом 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 мероприятиях.

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 и рамделлита с улучшенными каталитическими свойствами в реакциях окисления CO и H₂ 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 с оксидом висмута.

Полученные Беспрозванных Н.В. 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.

Диссертационная работа Беспрозванных Н.В. представляет собой законченное и целостное научно-квалификационное исследование, которое по своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объёму и степени обоснованности полученных результатов соответствует требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней» (Утверждено постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, **Беспрозванных Надежда Владимировна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04- физическая химия.**

Замечания: 1. Чем обусловлен выбор именно трехступенчатого режима термической обработки образцов?

2. Насколько охарактеризован состав полученной новой фазы Li₂In₂Sn₃O₁₀? 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_2 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^+ в образцы, обедненные калием в результате химической обработки смесью H_2SO_4 и H_2O_2 .

6. Отсутствует обоснование того, что при изучении висмутатных систем использовалась соотношение $\text{CaO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$, отличное от использованных соотношений $\text{SrO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Из замечаний редакционного порядка – в работе присутствуют неудачные выражения (например, «беловатый раствор», « NH_4OH » и др.), некорректно применены термины (например, «раствор SnCl_4 », «раствор TiCl_4 »), имеются погрешности в оформлении рисунков (например, на рис. 3.22 не обозначена ось). Кроме того, более правильным было бы использовать не выражение «двух- и пентавалентные ионы», а «двух- и пятизарядные ионы» или «ионы металлов в степени окисления +II и +V».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук является одним из ведущих институтов в области синтеза и физико-химического анализа новых неорганических веществ и материалов.

Оппонент Н.В. Чежина является ведущим специалистом в области исследования электронно-ионных проводников, а оппонент О.В. Рахимова – ведущим специалистом в области золь-гель синтеза.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, **все положительные**. В отзывах указывается, что представляемая диссертационная работа является законченным научным исследованием на актуальную тему, выполненную с привлечением современных методов и оборудования мирового уровня. По объему, содержанию и научной значимости научно-квалификационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а

ее автор, Беспрозванных Надежда Владимировна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

1. Малыгин Анатолий Алексеевич, заведующий кафедрой химической нанотехнологии и материалов электронной техники Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)», профессор, доктор химических наук. *Замечания:* 1. Отсутствуют сведения о методике расчета степени окисления H_2 и производительности в реакции окисления CO , нет объяснения расхождения кривых «нагрева-охлаждения» при окислении H_2 (рис.1, стр.7). 2. Нет данных по воспроизводимости и стабильности во времени результатов по электропроводности композитов.

2. Ситников Петр Александрович, старший научный сотрудник лаборатории «Керамического материаловедения» Института химии Коми НЦ УрО РАН, доцент, кандидат химических наук. *Замечание:* При определении доли ионной и электронной составляющей проводимости (рис.6) концентрационные зависимости для различных образцов не совпадают, что затрудняет проведение сравнительного анализа результатов.

3. Лобачева Ольга Леонидовна, доцент кафедры общей и физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургского Горного университета, доцент, кандидат химических наук. *Вопросы и замечания:* 1. В реферате говорится о разработке цитратно-нитратного метода синтеза ряда изучаемых фаз. Был ли полностью разработан метод, либо модифицирована известная методика применительно к исследуемым составам? 2. Из текста автореферата не ясно для чего проводить синтез рамделлитовых фаз при использовании цитратно-нитратной методики в две стадии при 650 и 1050°C. Имел ли образец состава $Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$ (700 °C - 0.5 ч), показавший наилучшие каталитические характеристики среди исследованных титанатов лития, структуру рамделлита? 3. Проводились ли исследования доли ионной и электронной составляющих проводимости керамики, кристаллизующейся в системах $MeO-Bi_2O_3-Cr_2O_3$ ($Me = Sr, Ba$). В автореферате упомянуто, что в процессе обжигов хром частично перешел в состояние окисления $6+$, окрашивая образцы в ярко-оранжевый цвет, оказывало ли данное обстоятельство влияние на электропроводность?

4. Иванец Андрей Иванович, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией адсорбентов и адсорбционных процессов Государственного научного учреждения «Института общей и неорганической химии

Национальной академии наук Беларуси», кандидат химических наук. *Замечание:* На стр. 8 приведены результаты исследования каталитической активности синтезированных голландитовых фаз и их удельная поверхность (таблица 1). При этом по тексту автореферата отсутствует обсуждение взаимосвязи вышеуказанных характеристик. Также известно, что на каталитическую активность помимо удельной поверхности существенное влияние могут оказывать такие параметры пористой структуры как объем пор, распределение пор по размерам, форма пор. Все это представляет интерес для интерпритации полученных автором результатов.

Основные результаты диссертации опубликованы в 32 научных журналах и изданиях, из которых 5 входят в перечень рецензируемых научных журналов и изданий. Основные работы:

1. Мезенцева, Л.П. Синтез и ионная проводимость нового композитного твердого электролита на основе фаз, кристаллизующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ / Л.П. Мезенцева, О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, А.В. Осипов, Н.В. Беспрозванных, С.К. Кучаева, В.Л. Уголков, В.И. Альмяшев, Н.Н. Химич // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38. – № 5. – С. 665–675.

2. Синельщикова, О.Ю. Золь-гель синтез сложных оксидов группы голландита-рамделлита / О.Ю. Синельщикова, С.А. Петров, Н.В. Беспрозванных, С.К. Кучаева, Б.Н. Журавлев, Е.А. Власов // *Физика и химия стекла. Письма в журнал*. – 2012. – Т.38. – №6. – С. 894-898.

3. Sinelshchikova, O.Yu. Features of sol-gel synthesis of new functional materials based on complex oxides with tunnel structure / O.Yu. Sinelshchikova, S.A. Petrov, N.V. Besprozvannykh, S.K. Kuchaeva, E.A Vlasov // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – V. 68. – № 3. – P. 495-499.

4. Беспрозванных, Н.В. Методика золь-гель синтеза и выщелачивания калиевых голландитов / Н.В. Беспрозванных, О. Ю. Синельщикова, С.К. Кучаева, В.Л. Уголков, В.И. Альмяшев, А.М. Смирнова, Л.А. Коптелова, С.А. Петров // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88. – № 2. – С. 169-173.

5. Мезенцева, Л.П. Синтез и электрофизические свойства композиций в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$. / Л.П. Мезенцева, О.Ю. Синельщикова, Н.В. Беспрозванных, А.В. Осипов, В.Л. Уголков, С.К. Кучаева // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2016. – № 35 (61). – С. 14–17.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита, композиционных материалов на основе оксида висмута твердофазным и цитратно-нитратным золь-гель методами;

предложен способ варьирования общего уровня электропроводности, а также изменения доли ионной и электронной составляющей проводимости композиционных материалов на основе оксида висмута путем изменения их состава;

установлено, что наибольшую каталитическую активность среди изучаемых материалов проявляют соединения со структурой типа голландита $K_2Fe_{2+x}Ti_{6-0.75 \cdot x}O_{16}$ (при $x = 0$ и -0.25) в реакции окисления CO и титанат со структурой шпинели $Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$ (700 °C, 0.5 ч) в реакции окисления H_2 , синтезированных методом пиролиза;

показана перспективность использования полученных предложенным золь-гель методом титанатов и станнатов в качестве каталитических материалов в реакциях окисления CO и H_2 . Композиты на основе оксида висмута с варьируемыми в зависимости от содержания Fe_2O_3 электрофизическими характеристиками могут быть использованы в качестве материалов газовых сенсоров и электрохимических элементов с проводимостью по кислороду.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлена связь между химическим составом, структурой и свойствами полученных ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита и висмутатов слоистой структуры. Результаты экспериментальных исследований являются важным вкладом в развитие теории ионного транспорта в твёрдых электролитах.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: рентгеновская дифрактометрия для исследования фазового состава; сканирующая электронная микроскопия для исследования микроструктуры; дифференциальная сканирующая калориметрия для изучения термических характеристик продуктов; низкотемпературная физическая адсорбция азота для изучения текстурных характеристик; двухконтактный метод для измерения электропроводности, хроматографический анализ газов на проточных установках в реакции окисления CO (H_2) для определения каталитической активности;

изучено влияние методов синтеза и соотношения компонентов в исходной шихте на состав, морфологию, структуру, термические и электрофизические свойства формирующихся материалов;

доказано, что максимальное влияние на проводимость в изучаемых композитах на основе оксида висмута оказывает введение Fe_2O_3 ;

установлены оптимальные параметры химической обработки исследуемых образцов в смеси серной кислоты и перекиси водорода, при которых не происходит разрушение их голландитовой структуры. Впервые определена каталитическая

активность некоторых выщелоченных титанатных материалов в реакциях окисления водорода (H_2) и оксида углерода (CO).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана цитратно-нитратная золь-гель методика синтеза титанатов и станнатов группы голландита-рамделлита перспективная для производства каталитических материалов;

созданы материалы на основе фаз типа рамделлита, показавшие высокий уровень электропроводности ($\sigma \approx 10^{-2}-10^{-1.5}$ (См/см) при 500 °С), что подтверждает перспективность их практического использования, а также твердые электролиты на основе оксида висмута – перспективные для использования в качестве материалов газовых сенсоров и электрохимических элементов с проводимостью по кислороду.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном научном оборудовании в ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург), а также на кафедре общей химической технологии и катализа ФГБУВО «Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)»;

показана воспроизводимость результатов исследования;

достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с существующими представлениями физической химии.

Личный вклад автора состоит в синтезе изучаемых образцов, выполнении рентгенофазового анализа, исследовании электрофизических характеристик, обработке полученных данных, написании статей. При использовании методов термического анализа и изучении каталитической активности синтезированных материалов автор участвовал в постановке задачи, обсуждении и интерпретации результатов.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями фундаментальных исследований РАН в рамках планов научных исследований ИХС РАН (номера госрегистрации № 01201052580 (2010-2012 гг.), № 01201353830 (2013-2015 гг.), № АААА-А16-116020210281-6 (2016-2018 гг.)) и поддержана грантами РФФИ, в которых Н.В. Беспрозванных являлась ответственным исполнителем (12-03-31648_мол_a) и руководителем (14-03-31294_мол_a), программами фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН: ОХНМ-03 (2010–2011), ОХНМ-07 (2012–2016).

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в 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.

Диссертация Беспрозванных Надежда Владимировны на тему «Синтез и физико-химические свойства новых ионных проводников на основе титанатов и станнатов группы голландита-рамсделлита и висмутатов слоистой структуры» является научно-квалификационной работой в области физической химии, результаты которой направлены на решение фундаментальных проблем создания новых функциональных материалов с заданными свойствами, а также прикладных задач, связанных с получением эффективных катализаторов окисления СО (Н₂) и твёрдых электролитов, перспективных для использования в качестве материалов электродов Li-ионных аккумуляторных батарей, материалов газовых сенсоров и электрохимических элементов с проводимостью по кислороду.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (пункт 9).

На заседании 07 февраля 2017 года диссертационный совет принял решение присудить Беспрозванных Надежде Владимировне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за - 14, против - нет, недействительных бюллетеней - 1.

Зам. председателя
диссертационного совета, Д.Х.Н.

Ученый секретарь
диссертационного совета, К.Х.Н.



Лапшин Андрей Евгеньевич

Масленникова Татьяна Петровна

07.02.2017 г.