

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы **Михайловской Зои Алексеевны**
**«Низкосимметричные висмутсодержащие сложные оксиды с колончатой
структурой: синтез, строение, свойства»,**

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

Диссертация Михайловской Зои Алексеевны посвящена исследованию структуры и свойств модифицированного соединения $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Ранее было установлено, что это соединение обладает достаточно высокой кислородно-ионной проводимостью и имеет перспективы практического использования в электрохимических устройствах. При этом литературные данные указывают на то, что допирование по металлическим подрешеткам позволит улучшить электропроводящие свойства. Известно, что $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в зависимости от температуры в двух низкосимметричных модификациях, однако структура замещенного молибдата висмута при различных температурах неизвестна, как и его другие кристаллохимические а также термические и транспортные свойства. Открытыми также остаются вопросы, связанные с выбором и обоснованием оптимальных методик синтеза исходного и модифицированного замещением по металлическим подрешеткам соединения - $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Исходя из данных проблем, в работе сформулирована цель работы и перечень задач, выполнение которых служит достижению заявленной цели. Представленная работа посвящена комплексному исследованию как молибдата висмута, так и ряда составов из области твердых растворов на его основе, а именно, решению проблем получения, определения областей устойчивого существования, особенностей кристаллической структуры, функциональных, в том числе, электротранспортных характеристик порошков и керамики. Актуальность и значимость работы определяется заявленной целью и грантами, которыми поддержано и финансировано данное исследование. Для решения поставленных задач привлечены современные теоретические представления и новейшая экспериментальная база, использованы разнообразные методы исследования.

В результате проведенных Михайловской З.А. исследований выявлены общие закономерности, оптимальные условия синтеза и области существования твердых растворов на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$, где $\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$, кристаллизующихся в различных структурных модификациях, уточнены их кристаллические структуры при различных концентрациях допанта и температурах. В работе определены параметры получения плотной керамики и дана

аттестация пористости, плотности, морфологии поверхности и объема брикетов. термического расширения, для керамических образцов измерены политермы электропроводности. Полученные результаты позволили выявить составы твердых растворов, перспективные для использования в электрохимических устройствах.

К достоинствам работы следует отнести следующее. Выполненные структурные исследования позволили впервые не только однозначно интерпретировать структурные особенности двух полиморфных модификаций исходного молибдата висмута, но и установить закономерности фазовых переходов в твердых растворах на его основе. Указаны условия конденсации анионных группировок молибден-кислород в виде одиночных, сопряженных попарно, а также цепочек из трех тригональных пирамид. Эти структурные исследования позволили в определенной мере дать интерпретацию электрофизических и дилатометрических измерений. Данные об особенностях синтеза замещенных молибдатов висмута на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, специфике кристаллической структуры в широком диапазоне температур и составов, термической устойчивости, параметрах электропроводности могут быть использованы при создании материалов мембран для электрохимических устройств. Полученные в работе результаты обозначают также круг проблем, решение которых позволит обобщить данные для широкого класса висмутсодержащих оксидов, привлекающих внимание исследователей в связи с их применением в электрохимической практике.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы:

1. Каким образом установлено, что при образовании твердых растворов на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ионы Со при одинаковой концентрации в ряде случаев замещают ионы Bi, а в ряде – ионы молибдена (табл.1, стр.10)?

2. При синтезе образцов использован прием «закаливания в воду» (стр.11). Почему при этом уменьшается количество промежуточных фаз? В чем преимущества такой закалки перед другими, например, закаливанием на воздухе или в жидком азоте?

3. На стр.11 указан температурный интервал фазового перехода $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, равный 40К, а в выводе б использован термин «переходная симметрия». К какому типу можно отнести это фазовое превращение?

4. На стр.13 сказано, что «изменение массы ... не наблюдалось, что говорит об отсутствии фазовых переходов...» Но по изменению массы можно судить не обо всех фазовых переходах.

Кроме того, в автореферате допущены некоторые небрежности: перепутаны номера рисунков 3, 4, 5 (стр.12); в ряде случаев в коэффициенте при кислороде в

формуле молибдата висмута и твердых растворов использованы различные обозначения (стр.17).

Полагаю, что по степени научной новизны, актуальности, практической значимости результатов диссертация «Низкосимметричные висмутсодержащие сложные оксиды с колончатой структурой: синтез, строение, свойства» Михайловской Зои Алексеевны отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв написан Красненко Татьяной Илларионовной. Почтовый адрес: 620067, г.Екатеринбург, ул.Советская, д.25, кв.12. Телефон: 89221354488. Адрес электронной почты: krasnenko@ihim.uran.ru, место работы: Институт химии твердого тела УрО РАН, ведущий научный сотрудник.

Ведущий научный сотрудник

Института химии твердого тела УрО РАН,

доктор химических наук, профессор

14.05.2014.

Татьяна Илларионовна
Красненко

Подпись Красненко Т.И. заверяю.

Ученый секретарь

Института химии твердого тела УрО РАН,

доктор химических наук



Т.А.Денисова