

Утверждаю:

Проректор по научной работе  
Санкт-Петербургского  
государственного университета  
Университетская наб., 7-9,  
Санкт-Петербург, 199034

Гуник Сергей Павлович



2 июня 2014 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Михайловской Зои Алексеевны на тему «Низкосимметричные висмутсодержащие сложные оксиды с колончатой структурой: синтез, строение, свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Михайловской З.А. относится к области физической химии твердых кристаллических материалов и посвящена комплексному исследованию замещенных составов низкосимметричных молибдатов висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , а именно, решению проблем получения, определения областей устойчивого существования, особенностей кристаллической структуры, функциональных, в том числе электротранспортных, характеристик порошков и керамики. Конкретными объектами диссертации явились твердые растворы с общими формулами  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , где  $\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{V}$ , полученные различными методами (твердофазный синтез, метод соосаждения, золь-гель метод).

Тема диссертации **актуальна** как в отношении объектов исследования, являющихся потенциальными функциональными материалами с высокой проводимостью, так и в отношении методологии исследования твердых сложнооксидных систем. Системы  $\text{Bi-Me-O}$  (где  $\text{Me}$ -металл) содержат фазы, обладающие практически 100% кислородно-ионной проводимостью, сравнимой по величине или превышающей таковую для стабилизированного диоксида циркония при средних температурах. Одной из таких фаз является сложный оксид  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  ( $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ), имеющий уникальную колончатую низкосимметричную (моноклинную или триклинную) структуру. Допирование  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  приводит к улучшению его электропроводящих свойств, что позволяет предполагать довольно широкие перспективы для практического применения данных материалов в качестве мембран электрохимических устройств (кислородных сенсоров, газовых сепараторов, твердого электролита топливных элементов). Однако открытыми остаются вопросы, связанные с выбором и обоснованием оптимальных методик синтеза, описанием структуры, механизмов проводимости незамещенного и допированного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Отсутствует единое мнение о структуре незамещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , и

основанном на ее особенностях механизме ионной проводимости. Не сформирована целостная модель характера и места внедрения того или иного замещающего компонента в структуру молибдата висмута, не рассмотрены возможности кристаллизации замещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в моноклинной или триклинной симметрии. Отсутствует согласованность в вопросах влияния иона-заместителя на физико-химические, в том числе, электропроводящие свойства сложного оксида. Поэтому работа, направленная на решение этих проблем, актуальна и имеет большую научную и практическую значимость.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 122 наименования. Она изложена на 152 страницах машинописного текста, включая 29 таблиц и 63 рисунка. В первой главе рассмотрены и проанализированы литературные данные, посвященные различным соединениям системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , методам их синтеза и физико-химическим характеристикам. Подробно рассмотрены свойства и специфика структуры колончатых молибдатов висмута, показаны варианты замещения матричного соединения  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ . Отмечено, что низкосимметричные молибдаты висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  являются предметом непрекращающихся исследований и дискуссий. Во второй главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и экспериментальные методики исследования. Третья глава включает в себя описание и обсуждение результатов по получению соединений семейства колончатых молибдатов висмута, их структурных особенностях и транспортных характеристиках.

Следует отметить большой объем экспериментальной работы, выполненной Михайловской З.А. с использованием комплекса современных методов, включающих рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, нейтронографические исследования, в том числе в области высоких температур; денситометрический и дилатометрический анализ; сканирующую электронную микроскопию, лазерный энергодисперсионный анализ, просвечивающую электронную микроскопию; импедансную спектроскопию. Комплексный подход, широкий спектр физико-химических методов исследования, выполненных на современной приборной базе, определяют **несомненную научную новизну работы. Полученные данные надежны и достоверны, сделанные на их основе выводы и заключения обоснованы.**

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

- общие закономерности синтеза твердых растворов на основе колончатого молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  различными методами;

- впервые полученные серии твердых растворов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , для которых определены границы областей гомогенности, структурные параметры и концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций;

- предложенная модель структуры замещенного молибдата  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  висмута, кристаллизующегося в триклинной симметрии и модель высокотемпературной моноклинной формы замещенного молибдата висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

- электротранспортные свойства керамических материалов на основе замещенных молибдатов висмута составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в широких температурных и концентрационных интервалах.

Научная значимость данного исследования подтверждается тем, что она выполнялась в рамках грантов РФФИ и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры

инновационной России" на 2009 - 2013 годы», причем два проекта были выполнены под руководством диссертанта.

К конкретным практически важным результатам относятся, прежде всего,

- сформулированные оптимальные условия получения однофазных материалов на основе колончатых молибдатов висмута;

- установленные закономерности изменения структурных параметров соединений при варьировании температуры, условия неизотермического спекания, пористость и термомеханические характеристики спеченных образцов, что позволяет целенаправленно выбирать и варьировать условия получения мембран для электрохимических устройств.

Все вышесказанное характеризует диссертацию Михайловской З.А. как фундаментальное исследование, в котором выполнено комплексное систематическое исследование класса низкосимметричных замещенных молибдатов висмута с уникальными колончатыми фрагментами структуры. Найдена взаимосвязь состава, температурных и концентрационных областей устойчивого существования, специфики структуры и свойств твердых растворов на основе  $\text{Vi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ . Показано, что по совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

Диссертационная работа Михайловской З.А. прошла хорошую апробацию на международных и российских конференциях (16 тезисов докладов). По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах из списка ВАК.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. **Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.**

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Исходя из какой формулы записи исходного молибдата висмута и твердых растворов (в частности, количества кислорода в них) были рассчитаны теоретические плотности соединений?

2. Какие электродные материалы могут быть совместимы с данными электролитами?

3. Какие магнитные характеристики можно ожидать для исследованных твердых растворов с переходными элементами, в частности, с железом.

4. Что можно сказать о величине степени окисления металлов с переменной валентностью (железо, кобальт) в исследованных фазах?

5. Хотелось бы видеть разделение величины общей проводимости соединений на ионную и электронную составляющие и определение величины кислородной нестехиометрии, особенно в плане ее изменения при вариации состава. Понимая, что такие исследования достаточно сложны и длительны, хочется посоветовать диссертанту обратить в дальнейшем внимание на эти аспекты.

Приведенные выше замечания не отражаются на общей положительной оценке работы З.А. Михайловской, которая представляет собой законченное физико-химическое исследование, содержащее важные результаты, имеющие как существенное теоретическое, так и прикладное значение.

Результаты работы, по исследованиям низкосимметричных молибдатов висмута, могут быть интересны для практического использования в высших учебных заведениях при разработке курсов лекций и практических занятий, например, Московском, Санкт-

Санкт-Петербургском, Воронежском государственных университетах, Новосибирском национальном исследовательском университете, Томском национальном исследовательском университете, Сибирском, Южном федеральном университете; представлять интерес для академических институтов - Института химии твердого тела УрО РАН, Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Института химии КНЦ УрО РАН, Института неорганической химии СО РАН, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН и технических университетов - Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» Санкт-Петербургского государственного технологического института, Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Таким образом, представленная к защите диссертация З.А. Михайловской является законченной научно-исследовательской работой. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор Зоя Алексеевна Михайловская, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Отзыв обсужден на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики Санкт-Петербургского государственного университета 30 мая 2010 г., протокол № 91.08/13-04-5. Отзыв составлен д.х.н., профессором И.А. Зверевой.

Доктор химических наук, профессор  
Университетский пр., 26,  
Петергоф, Санкт-Петербург, 198504  
irina.zvereva@spbu.ru  
(812)-428-40-51



Зверева Ирина Алексеевна

Заведующий кафедрой  
химической термодинамики и кинетики СПбГУ  
доктор химических наук, профессор  
Университетский пр., 26,  
Петергоф, Санкт-Петербург, 198504  
a.toikka@spbu.ru  
(812)-428-40-52



Тойка Александр Матвеевич

30.05.2014