

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу 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

Современные материаловедческие задачи предусматривают поиск новых материалов, обладающих разнообразными свойствами и характеристиками. В настоящее время наиболее распространенным и востребованным сложнооксидным материалом, используемым в качестве электролита (а именно, кислородно-ионного проводника), является стабилизированный диоксид циркония. Недостатки его применения – высокая рабочая температура (~1270 К), проблемы химической и механической совместимости с материалами электродов, высокая стоимость. При поиске альтернативных материалов особое внимание уделяют системам Bi-Me-O (Me-металл), в которых имеются фазы, также проявляющие кислородно-ионную проводимость, однако не имеющие критических для материала фазовых переходов или агрессивных коррозионных свойств. Одной из таких фаз является сложный оксид $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ ($\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm 8}$), имеющий уникальную колончатую низкосимметричную (моноклинную или триклинную) структуру. Допирование $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm 8}$ различными металлами-заместителями 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). Рецензируемая работа посвящена комплексному исследованию твердых растворов на основе низкосимметричного молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm 8}$ ($\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$), а именно, решению проблем получения, определения областей устойчивого существования, особенностей кристаллической структуры, функциональных, в том числе, электротранспортных характеристик порошков и керамики.

Таким образом, в работе установлена взаимосвязь состава и структурных особенностей с электропроводящими свойствами материалов, которые могут быть использованы в ряде электрохимических устройств. Поэтому избранная тема диссертации, безусловно, является актуальной.

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы можно выделить следующее:

- Впервые систематически исследованы процессы фазообразования и установлены общие закономерности синтеза твердых растворов на основе колончатого молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm 8}$ различными методами (твердофазный синтез, метод соосаждения, золь-гель метод), определены оптимальные условия получения однофазных материалов.

- Впервые синтезированы серии твердых растворов 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 $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, для которых определены границы областей гомогенности, структурные параметры и концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций.
- Уточнена кристаллическая структура Fe- и Co- замещенных составов на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, рассчитаны координаты атомов, заселенности позиций, установлена специфика кислородной подрешетки. С использованием данных нейтронной и рентгеновской дифракции для $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$ впервые предложена модель структуры замещенного молибдата висмута, кристаллизующегося в триклинной симметрии.
- Впервые выполнены подробные исследования структуры Fe-, Co-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-замещенных молибдатов висмута в широком температурном интервале с использованием рентгеновской порошковой дифракции, и Fe- замещенных молибдатов висмута с использованием нейтронной дифракции. Выявлены закономерности изменения симметрии и параметров элементарной ячейки в зависимости от термодинамических параметров среды.
- С использованием нейтронографических исследований для образца $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ обнаружены структурные различия между низкотемпературной и высокотемпературной формой элементарной ячейки кристалла. Впервые предложена модель высокотемпературной моноклинной формы замещенного молибдата висмута на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$.
- Впервые комплексом методов проанализирован состав порошковых и керамических образцов в объеме и на поверхности, показана необходимость не только фазового, но и элементного локального и общего контроля содержания висмута, молибдена и допирующего элемента в получаемом продукте.
- Изучены условия изотермического спекания, определены пористость и термомеханические характеристики спеченных образцов, исследована морфология поверхности полученной керамики.
- Впервые методом импедансной спектроскопии исследованы 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; показано, что изменение проводимости материалов в высокотемпературном и среднетемпературном интервале соотносится с изменениями в кислородной подрешетке соединений, обладающих моноклинной структурой.

Диссертационная работа Михайловской З.А. посвящена важному направлению физической химии – поиску и изучению высокопроводящих твердых электролитов для работы при пониженных температурах и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Она изложена на 152 страницах машинописного текста.

В диссертационной работе дано обоснование выбора и актуальности темы, определены направления, объекты и цели исследования.

В первой главе диссертационной работы приводится анализ литературных данных, необходимый для раскрытия выбранной темы. Подробно описана кристаллическая структура матричного соединения $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, проанализированы методики синтеза, приведены описанные в литературе модели ионного транспорта в колончатых молибдатах висмута. На основании анализа литературных данных обоснованы выбор допирующих ионов и методы синтеза и аттестации; сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава диссертации посвящена описанию методики эксперимента. Для синтеза сложных оксидов была применена стандартная керамическая технология, метод соосаждения и золь-гель метод. Аттестация фаз, определение областей гомогенности и структурные исследования были выполнены с помощью методов порошковой дифракции, электронной микроскопии и химического анализа. Также были использованы высокотемпературная рентгенография и нейтронография, денситометрический и дилатометрический анализ, ДТА и анализ распределения частиц по размерам. Электропроводящие свойства керамики аттестованы применением импедансной спектроскопии. Совокупность указанных методов позволила достаточно полно изучить свойства полученных Михайловской З.А. дисперсных образцов и керамических изделий. Используемые методы синтеза, методики исследования и программы обработки данных отвечают современным требованиям к постановке научного эксперимента. Представительный комплекс использованных в работе методов аттестации и их современное аппаратное и программное оформление, квалифицированное применение достаточны для решения поставленных в работе задач.

В третьей главе приведено описание и обсуждение результатов диссертационного исследования. Автором рассмотрена вероятность замещения в подрешетки полиэдров молибдена и «изолированных» ионов висмута с точки зрения координации иона-допанта. Далее приведено описание ключевых моментов процесса синтеза и анализа фазообразования при формировании твердых растворов различного типа. Описаны морфологические свойства различных образцов порошков и керамики, замещенных молибдатов висмута с колончатой структурой.

Для твердых растворов на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ показано вхождение катионов Fe^{3+} и V^{5+} только в решетку молибдена. Для образцов, лежащих внутри области гомогенности выполнены структурные исследования, отмечены особенности концентрационных переходов из триклинной симметрии в моноклинную. Для железо-замещенного образца осуществлено подробное кристаллографическое исследование с привлечением методов высокотемпературной рентгеновской и нейтронной дифракции. Для кобальт-допированного $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ также обнаружено, что колончатая структура молибдата висмута сохраня-

ется при введении катиона кобальта в количестве по значению x , y не более 0.2 в обе позиции замещения. Кобальт-замещенные образцы прошли всестороннюю структурную аттестацию, исследовано изменение параметров элементарной ячейки как от состава, так и при повышении температуры. Для допантов, принадлежащих ПА группе, выявлено систематическое замещение в позиции «изолированного» атома висмута, при замещении в подрешетку молибдена наблюдается узкая область гомогенности. Образцы также прошли всестороннюю структурную аттестацию. Необходимо отметить, что синтез и исследование $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, замещенного железом, кобальтом и магнием были выполнены впервые. Электротранспортные характеристики сложных оксидов были исследованы в диапазоне 1123-523 К в режиме охлаждения, по результатам анализа годографов импеданса диссертантом построены политермы проводимости серий замещенных молибдатов висмута. Отмечены различия в электротранспортных свойствах различных модификаций замещенных колончатых молибдатов висмута, описано уменьшение температуры перехода из триклинной модификации в моноклинную при увеличении концентрации допанта. Также было зафиксировано изменение энергии активации в рамках моноклинной сингонии при высоких температурах, согласующееся с проведенными высокотемпературными исследованиями структуры и связанное с разупорядочением молибден-кислородных полиэдров.

В заключение диссертантом делается важный вывод о том, что для всех рассмотренных замещенных молибдатов висмута наблюдается повышение электропроводности в концентрационной области существования триклинной модификации и последующее ее понижение при переходе в моноклинную структуру. Это обстоятельство может быть использовано для последующей модификации и оптимизации свойств кислородно-ионных проводников. В совокупности с приведенными характеристиками керамик, замещенные колончатые молибдаты висмута могут быть конкурентоспособными по отношению к традиционным материалам мембран электрохимических устройств. Этот вывод, несомненно, является важным с научной и практической точки зрения результатом, полученным в диссертационной работе. Также наиболее важными результатами являются экспериментальные исследования замещенных железом, кобальтом и магнием колончатых молибдатов висмута; кристаллографическое описание железо-и кобальт-замещенного $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$; впервые предложенная модель структуры триклинной модификации замещенного колончатого молибдата висмута; впервые выполнены высокотемпературные исследования замещенных молибдатов висмута и обнаружена высокотемпературная моноклинная форма у молибдата висмута.

Несомненно, что полученные в работе эти и другие новые оригинальные результаты в области физической химии кислородно-ионных проводников будут способствовать направленному поиску новых эффективных твердых электролитов. Подробное кристаллографическое описание широкой области твердых растворов с колончатой структурой молиб-

дата висмута позволит проводить моделирование новых фаз и уточнять возможности ранее полученных.

В ходе рассмотрения диссертации З.А. Михайловской возникли следующие замечания и вопросы.

1. Известно, что нестехиометрия по кислороду существенно влияет на структурные, магнитные и транспортные свойства материалов. К сожалению, в работе отсутствует определение стехиометрии по кислороду в твердых растворах 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 $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, а также степеней окисления элементов.
2. При исследовании электротранспортных свойств керамических материалов на основе замещенных молибдатов висмута не проведено разделение вкладов ионной, и возможной для твердых растворов, электронной компонент проводимости.
3. Особенности политемпературной проводимости твердых растворов на основе замещенных молибдатов висмута (наличие изломов на кривых), представленные на рис. 3.34, отвечают структурным модификациям при понижении температуры, которые не отражены в таблице 3.25, где представлены температуры переходов из моноклинной модификации в триклинную для ряда составов.
4. Естественно возникает вопрос, какие электродные материалы могут быть использованы для подобных твердых электролитов, какие преимущества у этих электролитов перед аналогичными.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация З.А. Михайловской **выполнена на очень высоком научном уровне, представляет собой законченное исследование** в области физической химии, в ходе которого получены существенно новые и интересные с практической точки зрения данные по способам синтеза и физико-химическим характеристикам твердых растворов на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$.

Научная новизна и практическая значимость работы: результаты работы вносят существенный вклад в понимание механизмов получения, особенностей строения и транспортных свойств низкосимметричных замещенных молибдатов висмута с уникальными коллоидными фрагментами. Так, полученные диссертантом 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.

Высокую достоверность полученных в работе результатов обеспечивает систематический и обоснованный подход к постановке эксперимента, уровень осмысления и обоб-

щения результатов, соответствующий всем необходимым требованиям. Автором выполнено большое количество структурных расчетов, обработано много электрохимических данных, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. **Апробация** представленной работы прошла на международных и российских конференциях, опубликован ряд статей в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. По результатам работы опубликовано 4 статьи, 16 тезисов докладов. Результаты работы вошли в отчеты по 3 молодежным конкурсам и двум грантам РФФИ.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. **Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.**

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 пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сама Зоя Алексеевна Михайловская, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».


Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов,
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук,
620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
vyam@mail.ru
+7 (343) 232-91-56



Валентин Яковлевич Митрофанов

Подпись доктора физ.-мат. наук В.Я.Митрофанова заверяю.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,
кандидат химических наук
29 мая 2014 г.



Владислав Игоревич Пономарев