

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Михайловской Зои Алексеевны
«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 З.А. Михайловской посвящена комплексному исследованию малоизученных процессов замещения в молибдате висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{3416}$. Данное соединение рассматривается исследователями в качестве альтернативы применению стабилизированного иттрием оксида циркония, поскольку установлено, что допирование позволяет достичь лучшей кислородно-ионной проводимости. Т. о. работа находится в русле поисковых фундаментальных исследований твердых электролитов ТОГЭ, газовых сепараторов и т.п.

Реализация потенциала нового класса материалов не может быть осуществлена без установления условий образования и синтеза молибдата висмута, установления механизма образования твердых растворов замещения и определения их концентрационных границ. Учитывая влияние фазовых переходов на характеристики материалов ТОГЭ, на первый план выдвигается исследование изменения температуры полиморфных превращений от концентрации и типа допантов. Логично из вышеперечисленных проблем вытекает и исследование качества керамических материалов, полученных из порошков допированного низкосимметричного молибдата висмута. Требуют подтверждения и целевые электрофизические характеристики твердых растворов, например, оценка влияния температуры и состава на общую электропроводность. Таким образом, детальное изучение взаимосвязи состава и структурных особенностей с электропроводящими свойствами полученных материалов, выделение наиболее перспективных из них в качестве потенциальных компонентов электрохимических устройств являются **актуальной научной задачей**. Следует отметить, что диссертант при выполнении работы использовала весьма внушительный арсенал физико-химических методов исследования, выполнила большой объем экспериментов разнопланового характера, провела кропотливый анализ полученных данных. Это позволило ей пройти классический путь исследователя «синтез–состав–структура–свойства», получить полные и точные данные об изученных материалах.

Выбранная тема исследования сформулирована во введении и подкреплена **литературным обзором**, где З.А. Михайловская, рассматривает спорные трактовки в описании кристаллической структуры соединения $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, анализирует плюсы и минусы различных подходов к синтезу исследуемого молибдата висмута, подробно излагает все теоретические трактовки механизма переноса в колончатых молибдатах висмута. На основании системного анализа влияния различных катионов-допантов на электропроводящие характеристики базового соединения $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{3416}$, она делает выбор как элементов-допантов (Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Ni, V), так и методов синтеза, аттестации и исследования электропроводности образцов и формулирует **цели и задачи диссертационной работы**.

Вторая глава диссертации посвящена методике эксперимента. Для получения соединений в работе использованы твердофазный синтез, метод соосаждения и золь-гель метод. Идентификация фаз, определение областей гомогенности и структурные исследования выполнены методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа с применением современных приборов и программных пакетов. Исследование высокотемпературных форм твердых растворов проведено в камере Anton Paar XRD-900. Кроме этого, для аттестации порошкообразных образцов были использованы нейтронографический, денситометрический и дилатометрический анализ, ДГА и седиментационный анализ распределения частиц.

Исследования размеров зерна и морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии, лазерный энергодисперсионный анализ, просвечивающая электронная микроскопия и измерение электропроводности образцов позволили достаточно полно изучить свойства полученных автором дисперсных образцов и керамических изделий. Используемые методы синтеза, методики исследования и программы обработки данных отвечают современным требованиям к постановке научного эксперимента. Можно констатировать, что представительный комплекс использованных в работе методов аттестации и их современное аппаратное и программное оформление, квалифицированное применение **достаточно для решения поставленных в работе задач.**

В третьей главе автор рассмотрела теоретические возможности замещения «изолированного» катиона Bi^{3+} и катиона Mo^{6+} в тетраэдрах MoO_4^{2-} матричного молибдата висмута состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$. Исходной посылкой оценки вероятности замещения является координация катиона-допанта, равная 4 или 8, а также сохранение области существования матрицы молибдата висмута с колончатой структурой. От теоретических рамок исследования З.А. Михайловская переходит к изложению ключевых моментов процесса синтеза и анализу фазообразования при формировании твердых растворов различного типа, и обосновывает собственный рабочий вариант твердофазного получения образцов. Приведены данные, демонстрирующие отсутствие каких-либо преимуществ у растворных технологий.

В результате автор установила, что вхождение катионов Fe^{3+} и V^{5+} наблюдается только в решетку молибдена с образованием сложных оксидов, сохраняющих кристаллическую структуру $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ до соотношения $\text{Bi}/(\text{Mo},\text{V})$, равном 2,79 для железа и 3,02 для ванадия. На образцах из области гомогенности выполнено полное физико-химическое исследование особенностей концентрационного перехода из триклинной кристаллической решетки в моноклинную, сделано классическое кристаллографическое описание образца железо-замещенного молибдата висмута.

Интересный результат получен автором при допировании кобальтом. Установлено, что полная замена «изолированного» катиона висмута приводит к появлению нового соединения, изоструктурного Bi_2MoO_6 , которое автором представлено формулой $\text{Bi}_2\text{Mo}_{5/6}\text{Co}_{1/6}\text{O}_{6\pm\delta}$. Показано, что колончатая структура молибдата висмута сохраняется при введении катиона кобальта в количестве 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.

Исследования замещения атомов колончатого молибдата висмута на катионы магния, кальция, стронция и бария в основном касаются замещений в позиции «изолированного» атома висмута, хотя автор нашла, что узкая область гомогенности ($y=0.1$) может быть создана и в молибденовом координационном полиэдре. В результате рентгенофазового анализа установлено, что катионы элементов второй группы лишь частично могут заместить «изолированный» атом висмута. Структура и все характеристики базового соединения при этом сохраняются.

Исследование молибдатов висмута с замещением молибдена на железо и кобальт, висмута на магний выполнено впервые

Логичным завершение главы стало исследование транспортных характеристик твердых растворов на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ в интервале температур 1123-523К в режиме охлаждения. Исследуя ход политегм проводимости образцов замещенных молибдатов висмута, диссертант установила, что увеличение концентрации допанта приводит к уменьшению температуры перехода из триклинной модификации в моноклинную, подтвердив выводы на основе ДСК и высокотемпературного РФА. Кроме того ей удалось зафиксировать незначительную перестройку структур в рамках моноклинной сингонии при высоких температурах. Показано, что она связана с разупорядочением кислородных полиэдров и появлением сопряженных молибден-кислородных бипирамид.

Автор, обобщая результаты изучения транспортных свойств допированного молибдата висмута, приходит к заключению, что общим для всех видов допантов является повышение

электропроводности в концентрационной области существования триклинной модификации, и последующее ее понижение при переходе в моноклинную структуру. Такое обобщение может быть использовано для направленного синтеза и оптимизации состава кислородно-ионных проводников. Я согласен с диссертантом, что способность формирования плотной керамики, средние значения КТР и полученные для допированных барием и магнием молибдатов висмута величины электропроводности делают их конкурентоспособными с традиционными материалами для ТОТЭ. Это весьма **значимый с научной и практической точек зрения** результат, полученный в диссертационной работе. К ним следует отнести также:

- результаты экспериментального исследования замещений молибдена на катионы железа, кобальта, а также атомов «изолированного» висмута на магний;
- описание кристаллического строения Fe-, Co-замещенного молибдата висмута;
- разработанную модель структуры замещенного молибдата висмута в его триклинной модификации;
- впервые выполненные высокотемпературные исследования замещенных молибдатов висмута и обнаружение высокотемпературной моноклинной формы у молибдата висмута.

Несомненно, что полученные в работе **эти и другие новые оригинальные результаты** в области физической химии электронно-ионных проводников будут способствовать направленному поиску новых эффективных твердых электролитов. Подробное кристаллографическое описание широкой области твердых растворов с колончатой структурой молибдата висмута позволит вести моделирование новых фаз и уточнить возможности ранее полученных.

В ходе рассмотрения диссертации возникли следующие вопросы и замечания.

1. Стр.9. В разделе «теоретическая и практическая значимость работы» автор утверждает, что полученные результаты являются приоритетными для всего семейства висмутсодержащих оксидов. В чем приоритетность полученных теоретических выводов для всех висмутсодержащих оксидов?

2. Стр.33, 57. В силу каких причин исследованию гетеровалентных сопряженных замещений (в колонках $\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}$ и тетраэдрах MO_4) уделяется относительно меньшее внимание?

3. Стр. 36. «... при замещении подрешетки молибдена критическую роль может сыграть характерное для замещающего иона координационное окружение. В результате введения такого допанта в структуру соединения могут быть высвобожжены дополнительные вакансии». Координационное число допанта в первую очередь определяет один из трех вариантов возможных замещений в исследуемом молибдате висмута. А вакансии могут возникнуть в кислородной подрешетке лишь при гетеровалентном не сопряженном замещении катионом с меньшей степенью окисления, или в катионе, если количество атомов допанта меньше количества замещаемых атомов матрицы (см. замечание 3).

4. Стр.59. Соотношения $\text{Bi(A)}/\text{Mo}$ являются эмпирической мерой устойчивости кристаллической решетки $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34+\delta}$, но не теоретической границей области гомогенности при замещении «изолированного» катиона висмута или катиона молибдена.

5. Стр. 62. Таблица 3.2. В заголовке не указан состав образца. Дополнением к таблице следовало привести дифрактограммы закаленных и не закаленных образцов.

6. Стр.68, 100. Из результатов денситометрического анализа автор делает вывод о «высоком качестве спекания образцов». Учитывая наличие полиморфного перехода у исследуемого допированного молибдата висмута, о качестве его керамики лучше судить по факту разрушения керамики в циклах нагрев-охлаждение.

7. Стр.97. «Замещение металлами ПА идет направленно в подрешетку висмута». Любое замещение не идет само по себе, а задается экспериментатором стехиометрией исходной смеси. Следовательно, следует говорить о более благоприятных энергетических и размерных характеристиках катионов M^{2+} для замещения «изолированного» катиона висмута, нежели молибдена.

8. Стр.132. стр. 138 (вывод 6). Все ли исследованные замещенные молибдаты висмута могут быть рекомендованы в качестве материалов электрохимических устройств? Какие критерии пригодности для этой цели кроме величин электропроводности были рассмотрены и сопоставлены с материалами на основе YSZ,CGO?

9. Стр.133. «Построены картины структур» - жаргонное выражение, а не термин.

10. Стр.60. Написано « $x=0,5$ для Ва», а в выводе 2 указана предельная концентрация, $x=0,7?$ -

Отмеченные недостатки не принципиальны и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация З.А. Михайловской **выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование** в области физической химии, в ходе которого получены весьма интересные данные по составу и физико-химическим характеристикам твердых растворов замещения на основе одного из низкосимметричных висмутосодержащих оксидов $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$.

Главное творческое достижение, **научная новизна и практическая значимость работы**, заключается в получении новых данных по допированию колончатого молибдата висмута, которые позволили автору создать ряд новых материалов, чьи физико-химические характеристики весьма перспективны с точки зрения развития альтернативной энергетики.

Развитый автором подход к постановке эксперимента хорошо обоснован, вполне корректен и согласуется с тенденциями и современными требованиями к исследованию подобных объектов, что обеспечивает высокую **достоверность полученных в работе результатов**. Автором выполнен большой объем расчетов, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. По теме диссертации опубликованы 19 работ: 4 статьи в журналах из списка ВАК, 15 тезисов докладов. Материалы работы докладывались на международных, региональных и Всероссийских конференциях. Надо отметить, что 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,
Зав. лабораторией химии
соединений РЗЭ, к.х.н.
620109, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91
zhvd@ihim.uran.ru
+7(343)374-50-05

Виктор Дмитриевич Журавлев

Подпись заверяю
Ученый секретарь
ИХТТ УрО РАН

Т.А. Денисова

17.05.2014



Татьяна Александровна Денисова