

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Каймиевой Ольги Сергеевны «Висмутсодержащие манганиты (кобальтиты) лантана и ниобаты висмута: получение, характеристики, совместимость», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «физическая химия».

Актуальность темы диссертации

Совместимость материалов электролита и катода остается проблемой электрохимических устройств, в частности, уменьшает эффективность таких альтернативных источников энергии, как твёрдооксидных топливных элементов. Создание новых материалов для элементов ТОТЭ, включающих в свой состав висмут - кислородные группы может не только придать стабильность паре катод – электролит, но и расширить линейку висмутсодержащих элементов ТОТЭ.

Поэтому тема исследования висмутсодержащих перовскитов и ниобата висмута весьма актуальна, а диссертационная работа Каймиевой О.С. весьма актуальна и интересна.

В диссертации в требуемом объеме и достаточном по глубине изложения присутствуют введение; обширный аналитический обзор российской и зарубежной научно-технической литературы по изучаемому вопросу; характеристика исходных материалов и методов синтеза манганитов (кобальтитов) лантана, а также методы исследования физико-химических свойств полученных химических соединений. Аттестация последних проведена с использованием разнообразных современных инструментальных методов. Третья глава освещает результаты эксперимента по синтезу, кристаллической структуре перовскитоподбных соединений на основе манганитов (кобальтитов) лантана, частично замещенного на катионы висмута, и ниобатов висмута. В ней же приведено описание морфологии, электропроводности и прочих характеристик керамики из замещенных перовскитов и ниобатов висмута. На основе комплексного исследования выбранных объектов выполнена оценка химической

совместимости и электрохимических характеристик новых материалов в составе катода и электролита ТОТЭ. Представленный материал интересен подробными исследованиями кристаллического строения новых твердых растворов со структурой перовскита и $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, оценки содержания кислорода под влиянием изменения строения материалов, природы и количества допантов.

В заключении автор суммирует результаты и итоги исследований, рассматривает степень достижения поставленных целей, оценивая полученные результаты с новыми материалами относительно традиционно используемых. Диссертация Каймиевой О.С. является многоплановым и глубоким исследованием, поэтому кроме актуальности работы, следует остановиться на неоспоримых достоинствах рецензируемой диссертации.

Научная новизна результатов исследования

Во-первых, на основе глубокого и всестороннего анализа известных сведений об изоморфной емкости кристаллических решеток манганита (кобальтита) лантана и ниобатов висмута со структурой флюорита и фазовых равновесий в соответствующих оксидных системах автор планирует и синтезирует широкий ряд новых материалов путем изо- и гетеровалентных замещений.

Во-вторых, в диссертации впервые проведены исследования, установившие границы замещений, кристаллическую структуру, индекс кислородной нестехиометрии и изучено высокотемпературное поведение лантан-висмутовых манганитов со структурой перовскита.

В-третьих, впервые экспериментально изучены особенности двойного замещения в двух типах ниобатов висмута со структурой флюорита и созданы потенциальные электролиты для среднетемпературных ТОТЭ.

В-четвертых, выполнены подробные исследования электрических характеристик керамики из лантан-висмут содержащих манганитов и допированных ниобатов висмута, изучена их совместимость в составе ТОТЭ.

Практическая значимость работы

В этой части необходимо отметить, что результаты работы без сомнения необходимы для дальнейшего совершенствования ТОТЭ. Это касается и возможности использования электролита на основе допированных ниобатов висмута при разработке новых конструкций твердооксидных топливных элементов, и оптимизации поиска новых композиций для катодов.

Достоверность результатов работы

В работе использованы современные, аттестованные приборы и методики определения физико-химических свойств исходных материалов и продуктов взаимодействия. Аттестация новых материалов выполнена разнообразными и дополняющими друг друга методами физико-химического анализа. Результаты диссертации вполне соответствуют теоретическим физико-химическим положениям о процессах образования твердых растворов замещения, о фазовых переходах кристаллических структур сложных оксидов, о явлениях электропереноса в твердых телах.

Личный вклад и публикации

Ознакомление с материалами, представленными в диссертации, обсуждение результатов работы с автором показали, что Каймиева О.С. точно сформировала цели и задачи исследования, разработала методики проведения экспериментов, наконец, провела обширные эксперименты и грамотное обсуждение полученных результатов.

По теме диссертации опубликована 25 работ, где отражены основные результаты исследований, в том числе 7 статей опубликованы в зарубежных и ведущих отечественных рецензируемых научных изданиях, 1 статья из списка ВАК.

Материалы диссертационной работы обсуждались на региональных, всероссийских и международных научных конференциях.

Вопросы и замечания по работе

- 1) Стр. 6. Нельзя согласиться с автором, что условия оптимального синтеза твердых растворов сложных оксидов можно определить используя

- только три метода синтеза. Путей синтеза химических соединений существует несколько больше и нельзя исключить, что оптимальный метод не попал в поле зрения диссертанта.
- 2) Стр. 17. Необходимость прокаливания оксида лантана – весьма спорный вопрос. Степень гидратации оксида лантана не превышает нескольких процентов и может быть установлена путем ДТА, а навески взяты с поправкой на эти потери. Оксикарбонат и гидроксид лантана – химически активные реагенты и могут только способствовать твердофазному синтезу, тем более механоактивации.
 - 3) Стр.38. Почему для твердофазного синтеза выбраны были оксиды марганца, никеля, кобальта, а не их основные углекислые соли, которые достаточно стабильны и, разлагаясь при умеренно высоких температурах, формируют химически активные прекурсоры?
 - 4) Стр. 40. Вряд ли небольшого количества азотной кислоты было достаточно для растворения оксидов лантана, висмута? Ее количество должно соответствовать химической реакции образования соответствующих нитратов. Уравнения 2.6 и 2.7 не соответствуют указанному ниже соотношению «сумма катионов : кол-во молей лимонной кислоты».
 - 5) К сожалению, описание цитратно-нитратного синтеза сделано очень кратко. В его основе лежат окислительно – восстановительные реакции в сочетании с образованием хелатных комплексов. Регулирование соотношения «количество нитратных групп / лимонная кислота» позволяет менять возможности и ход синтеза, степень дисперсности продуктов реакции и др. В каком режиме протекали реакции, например по уравнению 2.6?
 - 6) Стр. 73. « .. в первом случае форма зерен преимущественно гексагональная, а во втором – кубическая». Могут быть кристаллы кубической формы у вещества с ромбической структурой?

- 7) Стр.76. По результатам рентгеновского энергодисперсионного анализа в кобальтите лантана висмута были найдены три фазы. В диссертации приведены их валовые формула или данные соединения описаны в картотеке PDF2?
- 8) Стр. 80. «... возможно повышение степени окисления марганца до +4, а ионов никеля до +3... приведет к уменьшению сверхстехиометрии образцов». Но разве количество кислорода в сложном оксиде с повышением степени окисления катионов не возрастает? Скорее всего существуют иные причины уменьшения сверхстехиометрии по кислороду.
- 9) Стр.86. Зависимость замещения в оксидах от ионного радиуса катионов качественно коррелирует только при изовалентных замещениях. Замещение катионов ниобия на катионы железа, вольфрама, циркония – гетеровалентные замещения. Соразмерность здесь ни при чем. Основная роль в кристаллической структуре матрицы. Автор указывает, что в структуре ниобата висмута-вольфрама атомы висмута, ниобия и вольфрама расположены на одной позиции 4a, те размещены статистически в решетке твердого раствора, формируя общий смешанный катион в структуре $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Диссертация Каймиевой О.С. по объему выполненных исследований, новизне и достоверности результатов, научной и практической значимости, является законченной, актуальной и самостоятельной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям п. 9. «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. В работе изложены результаты научно обоснованных исследований, посвященных направленному синтезу и

исследованию свойств новых материалов для катода и электролита среднетемпературных ТОТЭ. Представленные в диссертации данные имеют существенное значение для разработки и совершенствования твердооксидных топливных элементов.

Реферат дает полное представление о выполненном исследовании и соответствует содержанию диссертационной работы.

Каймиева Ольга Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией «Химии
соединений редкоземельных элементов»
ФГБУН «Институт химии твердого
тела УрО РАН»
620990 г. Екатеринбург,
Ул. Первомайская 91.
Телефон 8(343)374-50-05
e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Подпись заверяю:

Ученый секретарь
ФГБУН «Институт химии твердого
тела УрО РАН», д.х.н.

23.09.2016 г.



/ В. Д. Журавлев/
Виктор Дмитриевич
Журавлев

/ Т.А. Денисова