

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Ершова Даниила Сергеевича на тему: «Синтез и исследование физико-химических свойств материалов в системах MeO ($\text{Me}=\text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$)- $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}'=\text{Fe}; \text{Cr}$), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Актуальность. В настоящее время большинство материалов, используемых в качестве электродов и электролитов для энергосберегающих технологий, в качестве катализаторов для синтеза новых соединений, в различных областях современной физики и электроники, представляют собой оксидные системы – сложные оксиды, твердые растворы, композитные материалы. За последние годы появилось много работ, в которых исследуются оксидные системы, содержащие трехвалентный висмут, в какой-то мере в целях замещения материалов, содержащих свинец, но обладающие схожими эксплуатационными характеристиками.

Оксид висмута(III) испытывает сложные полиморфные превращения в интервале температур 298-1100К – рабочем интервале для большинства электронных приборов, поэтому делаются многочисленные попытки стабилизировать одну из модификаций путем легирования оксида висмута оксидами щелочноземельных элементов и полуторными оксидами. Речь уже идет о двух- трехкомпонентных системах, физическая химия которых – фазовый состав, структуры, влияние на проводимость изучены весьма sporadически, бессистемно. В то же время без достоверных фазовых диаграмм с точным описанием структуры различных фаз и сопоставления этих данных с теми целями, которым должны служить искомые материалы, невозможно получать системы с заданным комплексом физико-химических свойств.

С другой стороны, развитие химии твердого тела, которая служит основой для современного материаловедения, показывает, что именно в этой области физико-химические характеристики синтезированного продукта весьма существенно зависят от способа получения по схеме методика синтеза \leftrightarrow фазовый состав продукта \leftrightarrow нестехиометрия \leftrightarrow электрофизические свойства.

Таким образом, предпринятое автором исследование заполняет определенный сегмент в очень обширном поле соединений и композитных материалов на основе оксида висмута и, безусловно, является актуальным.

Объем работы и достоверность представленных результатов. Диссертация написана на 112 страницах, но она включает в себя очень

большой объем экспериментальной работы по синтезу оксидных систем, причем тремя способами, что требует больших трудозатрат, тщательности проведения и чистоты исходных компонентов, а также и всестороннюю характеристику полученных образцов с использованием ряда современных физико-химических методов. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются сканирующей электронной микроскопией. В работе определялись такие важные для материалов характеристики как микротвердость и пористость. Достоверность результатов подтверждена согласованностью данных различных методов исследования и теоретических оценок.

Научная новизна. Впервые получены золь-гель методом и подробно исследованы тройные системы на основе оксида висмута, оксидов щелочноземельных элементов и свинца и полутораокисей железа и хрома. Показано влияние метода синтеза на температуру конечной термической обработки, площадь поверхности и, как следствие на фотокаталитическую активность синтезированных систем. Подробно исследована электропроводность.

Наиболее детально изучена система $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку фазовая диаграмма включает второй разрез, где отправной точкой является соединение BiFeO_3 с перовскитоподобной структурой. Грамотное и трудоемкое исследование электропроводности с разделением на ионную и электронную составляющие позволили автору обнаружить существенные различия в электрическом поведении фаз разрезов на основе Fe_2O_3 и BiFeO_3 .

Для образцов, содержащих хром, исследованы как системы с оксидом кальция, так и с оксидом стронция. Данные по комплексному термическому анализу позволили автору рекомендовать хром содержащие системы в качестве электролитов для твердооксидных источников тока в сочетании со слоистыми кобальтитами РЗЭ-бария, используемыми в качестве катодных материалов.

Для систем содержащих оксид свинца интересно обнаружение довольно широкого ряда твердых растворов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$, что, возможно, объясняет существенную примесь свинца в коммерческих образцах оксида висмута марки ОСЧ. Интересно, что, судя по рисункам по фотокаталитической активности, образцы, содержащие свинец, оказываются более перспективными фотокатализаторами.

Практическая значимость.

Подробное описание фаз получающихся в разных, ранее не исследованных концентрационных интервалах могут быть использованы для дальнейшего построения фазовых диаграмм. Ряд составов висмут содержащей керамики могут лечь в основу получения твердых электролитов для твердооксидных источников тока.

Основные положения диссертационной работы прошли апробацию на конференциях различного уровня и изложены в 13 научных публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых базами данных Scopus и Web of Science.

Замечания по работе.

1. В работе получены композиты с различным составом, которые автор относит к структуре типа силленита. Однако ни в литературном обзоре, ни в тексте диссертации нет никакого описания структуры. Следовало бы привести хотя бы фрагментарный рисунок этой структуры для лучшего понимания читателя, какие полиэдры образуют структуру и в каком окружении оказываются допирующие атомы.
2. Метод сжигания, разумеется, наиболее экспрессный метод из ряда золь-гельных методик, однако при горении из смеси неизбежно уходят и твердые частицы, что делает проблематичным определение стехиометрии полученных соединений. Метод, основанный на медленном (подъем температуры 4-10°C в минуту) разложении гелей, состоящих из цитратных комплексов и многоатомных спиртов типа этиленгликоля обеспечивает существенно более близкое к целевому соотношение элементов.
3. Брутто формулы обнаруженных в ходе исследования сложных оксидов взяты автором из базы данных PDF-2. Однако целый ряд фаз невозможно описать в рамках представлений о степенях окисления элементов. Это касается даже литобзора – в соединении $\text{Vi}_{38}\text{CrO}_{27}$ должна быть чудовищная нестехиометрия по кислороду, поскольку его не хватает даже на трехвалентный висмут, не говоря уже об атомах хрома. В системе $\text{SrO-Vi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обнаружено соединение $\text{Vi}_{25}\text{FeO}_{40}$, где совершенно очевидно должна быть нестехиометрия по кислороду, поскольку окисление Fe до Fe(V) определено невозможно.
4. Хотя большинство соединений характеризуется недостатком кислорода, что и определяет их ионную (кислородную) проводимость, но что из себя представляет фаза β_2 – $\text{Vi}_{10}\text{CrO}_{21}$ совершенно не понятно. Хром можно окислить до Cr(VI), однако для стехиометрии требуется частичное окисление висмута, что обычно требует существенно более сильных окислителей чем нитраты. В таком случае, откуда берется ионная проводимость у практически чистой β_2 фазы (Рис. 29)?
5. На рисунках 19, 20, 21, 27, 36 отсутствуют на ряде дифрактограмм указания примесных фаз, что затрудняет их сравнение.
6. Некорректно называть системы, содержащие висмут, висмутатами («висмутат стронция») – согласно номенклатуре неорганических

соединений окончание –ат относится к высшей степени окисления (NaBiO_3).

Указанные замечания не снижают в целом положительной оценки работы и могут рассматриваться как советы для продолжения исследований в этой области. Диссертация по объему полученных данных и их обработке полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Заключение

Диссертация Ершова Даниила Сергеевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение фундаментального и прикладного характера. Научные положения и выводы вполне обоснованы и достоверны. Текст написан грамотным языком, графический материал выполнен на высоком уровне.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

По актуальности затронутых вопросов, научной новизне и практической значимости, числу публикаций диссертация соответствует требованиям, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Ершов Даниил Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.01 –неорганическая химия, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Чежина Наталья Владимировна

Личную подпись
Н.В. Чежина
заверяю
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова
16.11.2022



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей