

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертационную работу Ершова Даниила Сергеевича на тему «Синтез и исследование физико-химических свойств материалов в системах MeO ($\text{Me}=\text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_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 темы

Поиск и исследование новых оксидных твердых электролитов соответствует ряду приоритетных направлений Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденной Указом Президента РФ № 642 от 01.12.2016: «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение экологичности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья». Для реализации эффективной работы электрохимических устройств необходимо, как создание новых функциональных материалов, так и развитие фундаментальных знаний о способах их получения, физико-химических свойствах. Диссертационная работа Ершова Даниила Сергеевича посвящена изучению закономерностей синтеза новых твердых электролитов и фотокатализаторов на основе материалов тройных систем MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}'_2\text{O}_3$ ($\text{Me}' = \text{Fe}; \text{Cr}$) при различных условиях фазообразования. Малая изученность в области формирования сложных оксидов тройных систем подтверждает актуальность исследования особенностей применения различных методов синтеза, изучения влияния микроструктуры керамики, полученной разными способами на её физико-химические свойства. Перспективность проведенной работы усиливает возможность создания новых функциональных материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками. Электрические ячейки с керамическими твердыми электролитами способны длительно и устойчиво работать в широком интервале температур. В связи с вышесказанным, тематика диссертационной работы является актуальной, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Обоснованность выбора методов исследования. Достоверность полученных данных.

В работе исследовано влияние способа получения и состава получаемых материалов систем $\text{MeO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Me}'_2\text{O}_3$ (где $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ca}; \text{Me}' = \text{Fe}, \text{Cr}$) на электротранспортные и фотокаталитические свойства при варьировании различных

методик синтеза: твердофазный метод и золь-гель метод на основе цитрат-нитратных и маннит-нитратной смесей. Автором применены актуальные экспериментальные методики исследования структурных, микроструктурных, электрофизических и фотокаталитических свойств полученных материалов, в том числе измерения электропроводности и определения вкладов ионной и электронной составляющих проводимости. Проведена разносторонняя аттестация образцов, включающая в себя такие методы, как атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования. Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органических красителей: метиленового оранжевого (МО) и метиленового голубого (МГ). Изучены физико-химические свойства полученных сложных оксидов – микротвердость, исследование электропроводности методом импеданса, определение чисел переноса по методу Веста-Таллана. Таким образом, работа проведена на достойном экспериментальном уровне с использованием широкого диапазона современных физико-химических методов, применение которых полностью обосновано.

Научная новизна результатов работы не вызывает сомнений. Автором впервые получены методом сжигания композиционные материалы в системах MeO ($\text{Me} = \text{Sr}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Fe}_2'\text{O}_3$. Показано, что концентрация оксида железа оказывает влияние на электропроводность и фотокаталитическую активность изучаемых систем. Определены параметры синтеза висмутатов в исследуемых системах с целью получения более высокой площади удельной поверхности порошков и улучшенной фотокаталитической активности при пониженных температурах синтеза и длительности термообработки.

Значимость выводов и рекомендаций диссертанта для науки и практики очевидна и выражается в ряде аспектов. Результаты экспериментальных исследований могут стать полезным дополнением к уже имеющимся положениям теории ионного транспорта в твердых электролитах. Информация о фазах, формирующихся в ранее не изученных концентрационных диапазонах тройных систем важна для дальнейшего построения их фазовых диаграмм. Подобранный золь-гель метод синтеза висмутатов актуален при производстве фотокаталитических материалов работающих в диапазоне видимого света. Данные о строении и физико-химических свойствах физико-химических свойств материалов в системах MeO ($\text{Me}=\text{Sr}; \text{Ca}; \text{Pb}$) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}'=\text{Fe}; \text{Cr}$)», могут быть использованы в справочной литературе.

Степень обоснованности и достоверности научных положений работы, выводов и заключений соискателя не вызывают сомнений. Все научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных при помощи современного и надежного оборудования. Анализ экспериментальных данных и расчеты основаны на использовании фундаментальных и общепринятых законов и правил. Обнаруженные закономерности свойств также не противоречат этим законам и согласуются с литературными данными.

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Ершова Д.А. имеет традиционную структуру с хорошо выстроенной логикой изложения материала. Основной материал изложен в трех главах, взаимосвязанных между собой и последовательно раскрывающих обоснование выбранной темы, цели и задачи, этапы их достижения. В первой главе представлен литературный обзор работ по методам синтеза и фазовым равновесиям сложных оксидных висмутатов. Во второй главе описаны методы получения изучаемых материалов: 1) твердофазный синтез оксидов; 2) пиролиз цитратно-нитратных композиций; 3) пиролиз маннит-нитратных композиций. Приведены условия формирования полученных фаз. Описаны применяемые в ходе работы методы исследования: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, морфологические исследования, электрофизические и фотокаталитические измерения. В третьей главе представлены экспериментальные результаты по изучению структуры, фотокаталитических и электрофизических свойств материалов, кристаллизующихся в следующих системах: $\text{SrO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) и $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Для получения данных оксидных материалов впервые применена методика пиролиза органо-солевых композиций с использованием маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$. Показано, что использование предложенного метода пиролиза позволяет снизить температуру окончательной термообработки на 100°C и значительно уменьшить ее экспозицию, при этом сохранить фазовый состав материалов. Исследованы фотокаталитическая активность и деградационные свойства материалов в частных разрезах данных систем. Для полученных керамических материалов исследована общая электропроводность, показано, что наилучшая проводимость соответствует твердым раствором на основе фазы $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ ($\beta 1$), допированным 5 мол. % SrO и полученным пиролизом с маннитом, определена энергия активации полученных твердых электролитов в диапазоне температур: $150-700^\circ\text{C}$, которая находится в диапазоне от 0.56 эВ до 0.84 эВ. Определены числа переноса ряда синтезированных композитов. Показано, что изменение общей проводимости связано, как с изменением электронной, так и с

увеличением ионной составляющей, доля которой находится в диапазоне от 41 до 88 %. Главы диссертационной работы взаимосвязаны и логично построены в соответствии с поставленными автором задачами. Результаты исследования полностью соответствуют цели работы и сформулированы в виде обоснованных выводов. Основное содержание и выводы диссертационной работы полностью отражены в автореферате.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 4 статьи, опубликованных в ведущих российских журналах из перечня ВАК РФ, и большое количество докладов на конференциях различного уровня.

В тексте работы встречаются некоторые опiski и опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

При знакомстве с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В различных разделах диссертации один и тоже метод синтеза порошков обозначается по-разному: «метод сжигания», «пиролиз» и «золь-гель технология». На мой взгляд, нужно более четко и последовательно подходить к использованию терминов.
2. Как проводилась подготовка образцов керамики перед изучением их фазового состава методом порошковой дифракции?
3. Проводились ли выдержки непосредственно при каждой температуре в процессе измерений удельной электропроводности образцов на переменном токе? Что являлось критерием достижения равновесия?
4. Какова величина погрешности при определении чисел переноса по методу Веста-Таллана?
5. Почему форма кривой температурной зависимости электропроводности для образца 1 на рисунке 17 существенно отличается от всех остальных?
6. Чем обусловлены перегибы на кривых термического расширения керамических образцов? В тексте диссертации это не обсуждено.
7. Как соотносится уровень фотокаталитической активности исследованных в работе образцов с известными фотокатализаторами близкого состава?

Высказанные вопросы и замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации.

Общее заключение

Диссертация Ершова Даниила Сергеевича на тему «Синтез и исследование физико-химических свойств материалов в системах MeO ($\text{Me}=\text{Sr}$; Ca ; Pb) — Bi_2O_3 — $\text{Me}_2'\text{O}_3$ ($\text{Me}'=\text{Fe}$; Cr)» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит существенные научные результаты, направленные на решение актуальной задачи по изучению физико-химических закономерностей формирования новых твердых электролитов и фотокатализаторов на основе изученных материалов. Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. Выводы и заключения, сделанные автором по работе, обоснованы и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам. Диссертация соответствует паспорту заявленной научной специальности 1.4.4 – физическая химия. Автореферат полностью отражает содержание, результаты и выводы диссертационной работы.

По объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, сформулированным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842. Считаю, что автор диссертации, Ершов Даниил Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент

доцент, и.о. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств ФГБУ ВО «Вятский государственный университет», кандидат химических наук,

Кузьмин Антон Валериевич

25 ноября 2022 г.

Почтовый адрес: 610000, г. Киров, ул. Московская, д.36

ФГБУ ВО «Вятский государственный университет»

эл. почта: a.v.kuzmin@yandex.ru

телефон: +7 (8332) 742-690

