

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Крылова Алексея Андреевича «Получение и функциональные характеристики модифицированных сложнооксидных материалов на основе BIMEVOX», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы диссертационной работы. Разработка композиционных электролитов – одно из новых направлений получения высокопроводящих материалов для электрохимических устройств. Актуальность систематического подхода к поиску химически совместимых компонентов, позволяющего получить материалы с хорошей ионной проводимостью и устойчивые к изменениям внешней среды не вызывает сомнений.

Ванадаты висмута и твердые растворы на их основе, обозначаемые как BIMEVOX, рассматриваются как перспективные матрицы для композитных электролитов. Показано, что железосодержащие твердые растворы BIFEVOX, имеющие достаточно высокие значения электропроводности в устойчивой γ -модификации, являются подходящей альтернативой BICUVOX или BICOVOX и могут стать основой для дальнейшей модификации электролитов BIMEVOX и улучшения их характеристик.

Работа Крылова А.А. выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-53-04098 «Оксидные нанофазы и композитные материалы: альтернативные способы получения и физико-химические характеристики» и в рамках Государственного задания № 4.2288.2017/ПЧ «Функциональные материалы со смешанной электронной и кислородно-ионной проводимостью для электрохимических устройств и катализа».

Целью данного диссертационного исследования являлись: поиск новых составов композиций твердых электролитов на основе BIFEVOX с участием нанопорошков простых оксидов, сложных оксидов, солей металлов, химически, термически и механически устойчивых и совместимых между собой; установление взаимосвязи между составом, способами получения и функциональными характеристиками материалов, определение оптимальных параметров их получения и применения в качестве твердых оксидных электролитов.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- получение и аттестация индивидуальных фаз ($Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$, где $x = 0.3, 0.5$ (BIFEVOX), нанопорошков оксидов висмута, железа, алюминия) и твердых растворов $Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-\delta}$ ($y = 0.01-0.06$, $\Delta y = 0.01$), $Bi_3Nb_{1-y}Er_yO_{7-\delta}$ ($y = 0.1-1.0$, $\Delta y = 0.1$) с уточнением структуры и области гомогенности;

- установление параметров химической совместимости между сложными оксидами висмута состава $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$ и $Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-\delta}/Bi_3Nb_{1-y}Er_yO_{7-\delta}$, порошками простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбонатом натрия; фазового и элементного состава полученных материалов в широких температурных и концентрационных интервалах;

- получение керамических материалов из синтезированных порошков на основе сложных оксидов BIFEVOX, с участием нанопорошков простых оксидов висмута, железа, алюминия, карбоната натрия и сложных оксидов $Bi_3Nb_{1-y}Fe(Er)_yO_{7-\delta}$; установление структурных особенностей и областей устойчивого существования индивидуальных фаз или их смесей при варьировании термодинамических параметров среды,

- определение термомеханических характеристик, морфологии поверхности спеченных керамических образцов полученных материалов;

- исследование электрохимических характеристик индивидуальных фаз или смесей на основе BIFEVOX в зависимости от параметров окружающей среды (температура, парциальное давление кислорода) методом импедансной спектроскопии; выявление составов, наиболее перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

Экспериментальные результаты и сформулированные на их основе положения, выносимые на защиту, получены с использованием современных методов исследования. Применяемые методы аттестации образцов и используемое оборудование современны и обоснованы.

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием современного сертифицированного и аттестованного оборудования, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

Научная новизна и теоретическая значимость результатов исследования заключается:

-в **установлении** особенностей фазообразования при синтезе BIFEVOX с использованием нанопорошка FeO_x . Доказана устойчивость тетрагональной γ -модификации BIFEVOX при циклических изменениях парциального давления кислорода и при длительном хранении образца на воздухе;

-в **установлении** химической совместимости между BIFEVOX и отдельными компонентами (оксиды висмута, железа, алюминия в наносостоянии, ниобаты висмута, допированные железом или эрбием, карбонат натрия). Выявлены системы, в которых происходит взаимодействие компонентов. Для систем с оксидами висмута и железа найдены закономерности изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от термодинамических параметров среды и установлено количественное соотношение существующих фаз;

-в **выявлении** эффектов изменения электропроводности в зависимости от состава композитов на основе BIFEVOX. Показано, что ни в одной из рассмотренных систем не проявляется композитного эффекта, заключающегося в существенном увеличении электропроводящих характеристик композита по сравнению с матрицей BIFEVOX.

Практическая значимость результатов заключается в получении данных по структуре, устойчивости, электрохимических характеристик неисследованных ранее составов композитов на основе BIFEVOX. Данные носят справочный характер и могут быть полезны при разработке новых композитов для твердых электролитов, а также использованы в курсах лекций или практических занятий по различным разделам химии твердого тела, кристаллохимии.

Диссертационная работа Крылова А.А. содержит введение, три главы, выводы и библиографический список из 146 наименований, включает 21 таблицу и 104 рисунка. Текст работы изложен на 135 страницах. Содержание автореферата соответствует диссертационной работе.

Результаты работы А.А. Крылова были апробированы на российских и международных конференциях. По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 3 из них - в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В работе для разных соединений при измерении линейных размеров наблюдалось отличие этой характеристики измеренной в режимах нагревания и охлаждения (стр.53, 69, 72, 100). Диссертант связывает наблюдаемые различия со спекаемостью образцов в брикетах при 800°C (BIFEVOX) -900°C($\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.1}\text{Er}_{0.9}\text{O}_{7-\delta}$). Возникает ряд вопросов: как линейные размеры соединений зависят от плотности образца, какова длительность спекания, какова плотность спеченных образцов, почему при эксперименте в токе водорода в режимах нагревания и охлаждения отличия в линейных размерах не наблюдается (стр.53)?
2. При нагревании в восстановительной среде BIFEVOX (в токе водорода стрр.53) изменяется тип полиморфного превращения ($\gamma \rightarrow \beta$) при 850К. Меняются ли при этом степени окисления атомов с переменной валентностью V и Fe?
3. В работе не приведены рентгенограммы в системе $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-\delta}$ как полученных однофазных образцов, так и смесей. К какому структурному типу относятся Bi_3ErO_6 и соединения с $x \geq 0.7$ (с установленными тремя типами кислородных позиций)?
4. В тексте работы замечены некоторые погрешности, например, повторение текста на стр.62-63, расшифровка аббревиатуры ДСК в списке сокращений (стр.123). Требует пояснения фраза, о возможной причине повышения проводимости образца BIFEVOX, полученного с применением нанопорошка FeOx (стр.56) – “переменная степень окисления железа в FeOx, которая могла сохраниться в твердом растворе и привести к появлению электронной составляющей проводимости”. О какой степени окисления железа идет речь в условиях получения твердого раствора?
5. Не вполне понятна информация на стр.78 для BIFEVOX- 2.5-10% Bi_2O_3 “при большем содержании Bi_2O_3 его частицы объединяются в агрегаты и заполняют промежутки между крупными частицами. Из рис. 3.32 по данным электронной микроскопии оксид висмута не виден. На стр. 76 указано, что весь оксид висмута в BIFEVOX-до 20% Bi_2O_3 вошел в твердый раствор.
6. На стр. 65-66 обсуждается образование второй фазы $\text{Bi}_{47}\text{Nb}_{16}\text{O}_{111}$ (тетрагональной) как смеси кубических фаз флюорита и пирохлора. Что автор подразумевает под термином «смесь»?
7. На рис. 3.72 (стр.104) представлена зависимость проводимости от парциального давления кислорода. Как вид этой зависимости подтверждает ионный характер проводимости и свидетельствует об увеличении числа носителей кислорода?
8. В работе указано, что добавление оксида алюминия (в нано форме) не приводит к получению более плотных образцов. Было бы полезно представить полученные данные по плотности спеченных образцов – матрицы BIFEVOX и полученных композитов.

Сделанные замечания не снижают ценности и значимости результатов представленной работы.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой исследование по актуальной тематике, выполненное на современном профессиональном уровне и соответствующее научному

направлению «Химия твердого тела». Диссертационная работа Крылова Алексея Андреевича на тему «Получение и функциональные характеристики модифицированных сложнооксидных материалов на основе BIMEVOX», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ», а автор работы Крылов Алексей Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

24.09.2021

Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник
лаборатории керамического материаловедения
Института химии- обособленного подразделения ФИЦ
«Коми научный центр УрО РАН», доцент, д.х.н.

Пи

167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48
тел. (821-2)21-99-21;
piyr-iv@chemi.komisc.ru

