

УТВЕРЖДАЮ:

ВРИО директора ФГБУН Институт
высокотемпературной электрохимии,
к.х.н.

«17» марта 2017 г.

А.Е. Дедюхин

А.Е. Дедюхин



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Пестеревой Натальи Николаевны «Процессы переноса вдоль границы раздела фаз $MeWO_4|WO_3$ и физико-химические свойства композитов $MeWO_4-WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$)»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Актуальность темы диссертационной работы Н.Н. Пестеревой, посвященной изучению процессов электро- и массопереноса в объеме вольфраматов щелочноземельных металлов и зонах контакта оксида вольфрама с ними, заключается в большом интересе, в том числе и практической направленности, к явлениям на гетерофазных границах, в частности к процессам твердофазного растекания (смачивания). На сегодняшний день эти явления явно недостаточно изучены и их природа почти не понята. Для различного рода электрохимических устройств (электролизёры, топливные элементы, сенсоры и пр.), для разработки электрохромных устройств, а также процессов твердофазного синтеза подобные исследования очень важны.

Научная новизна результатов диссертационной работы заключается, прежде всего, в том, что в ней впервые получены разнообразные в методическом отношении, и в то же время систематические данные о влиянии природы двухзарядного катиона в вольфраматах щелочноземельных элементов на электропроводность и поверхностное распространение оксида вольфрама по границам зерен, установлен факт необычно высокой подвижности большеразмерных вольфрамат-анионов, и впервые сделана попытка интерпретации природы явлений, происходящих на границе раздела вольфрамат щелочноземельного металла / оксид вольфрама в электрическом поле.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе, состоит в том, что установлен новый способ получения композиционных материалов, который может оказаться перспективным для изготовления так называемых «дисперсоидов» с повышенной ионной проводимостью, а также, в силу электрохромной способности оксида вольфрама, потенциальной возможностью создания покрытий с обратимыми изменениями цвета и светопропускания, управляемыми пропусканием тока различной плотности и полярности.

Диссертационная работа Н.Н. Пестеревой, выполненная в ФГАОУВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, изложена на 105 страницах, включая 45 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы из 82 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с изложением результатов и обсуждения проведенных исследований, каждая из которых завершается выводами, заключения и списка литературы.

Во введении к диссертационной работе приведены важнейшие сведения об исследуемых соединениях и материалах, их применению, а также введены понятия «твердофазного растекания», «электроповерхностного переноса» и «метакомпозитного эффекта». Там же обозначены цели и задачи, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована апробация работы в виде количества опубликованных научных статей и докладов на научных конференциях, показан личный вклад диссертанта в проведении исследований, подготовке и оформлению публикаций.

1-я глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор. Рассмотрены основные физико-химические свойства оксида вольфрама и вольфраматов щелочноземельных металлов, реакционные и транспортные процессы в этих материалах и при их непосредственном контакте, как в отсутствие, так и при наложении электрического поля. Данный раздел заканчивается постановкой задачи исследования.

2-я глава посвящена описанию методических аспектов синтеза исследуемых материалов, их аттестации и проведения экспериментов для изучения электрофизических и электрохимических свойств как самих материалов, так и электрохимических цепей с ними. Несомненным достоинством работы представляется использование для синтеза,

аттестации и получения экспериментальных результатов хорошо апробированных подходов и комплекса современных высокоточных методов электрофизического и электрохимического эксперимента, что говорит о **достоверности** полученных результатов. Впечатляет объем проведенных исследований, особенно с учетом трудоёмкости большинства экспериментов и их нетривиальности. Правильный выбор методик исследования позволил автору успешно **решить поставленные задачи**.

В **3-ей главе** представлены результаты изучения транспортных характеристик оксида вольфрама, вольфраматов щелочноземельных металлов и композитных материалов, полученных спеканием компактированных смесей их порошков. Показано, что оксид вольфрама является полупроводником n-типа, а вольфраматы щелочноземельных металлов – диэлектриками с очень малой проводимостью ионного характера. Их композиты, названные «метакompозитами», обладают свойствами, заметно отличающимися от свойств обеих исходных фаз за счет «неавтономных образований» на границах раздела исходных фаз, которые в самостоятельном виде не существуют. К сожалению, в приведенном обсуждении полученных результатов не приводится сравнения или аналогий с образованием подобных квази-фаз для иных систем (не вольфраматных), и создается неоднозначное впечатление о том, является ли образование «неавтономных образований» явлением, специфичным лишь для объектов, исследуемых в данной диссертационной работе.

4-я глава посвящена изучению природы носителей тока в вольфраматах щелочноземельных металлов методом Тубандта и их обсуждению. На основании изменения массы контактирующих брикетов вольфраматов при прохождении через них электрического тока выявлен значительный вклад вольфрамат-ионов в электроперенос. Об этом же свидетельствует то, что на поверхности брикетов вольфраматов, контактирующих с отрицательным платиновым электродом, обнаружено образование фаз, обогащенных щелочноземельным металлом. Предложены гипотетические механизмы транспорта вольфрамат-ионов. Выводы о природе носителей тока в вольфраматах щелочноземельных металлов и чисел их переноса не противоречат современным представлениям.

В **5-й главе** прямыми экспериментами показано, что электроперенос оксида вольфрама по границам зерен керамических образцов вольфраматов щелочноземельных металлов происходит, в основном, путем «электроповерхностного» перемещения «неавтономной» «метакompозитной» фазы по границам зерен вольфраматов. Следует отметить

выявленный в работе обратимый характер электроповерхностного переноса через границу раздела вольфраматов с оксидом вольфрама, что убедительно показано экспериментами со сменой полярности протекающего тока.

В **заключении** приводятся пять выводов по результатам диссертационной работы, где в сжатом виде сформулированы основные новые фактические данные и их интерпретация.

При знакомстве с диссертационной работой Н.Н. Пестеревой возникли приведенные ниже замечания и вопросы.

1. Измерения электропроводности методом импеданса проведены на единственной частоте 1 кГц (стр. 33). Обоснование выбора этой частоты и корректности полученных при этом результатов отсутствуют.
2. В классической организации метода Тубандта при определении чисел переноса критерием точности определения изменения массы крайних брикетов является неизменность массы среднего брикета. Приведенное в работе обоснование для применения метода Тубандта в упрощенном виде (с 2-х дисковыми ячейками) представляется недостаточным.
3. Вывод о том, что основными носителями тока в вольфраматах являются анионы WO_4^{2-} и O^{2-} делается на основании убыли веса католита и исследованиях химического и фазового состава приэлектродных зон. При этом автор предполагает, что постоянство веса анодной секции обусловлено сублимацией WO_3 и выделением кислорода в газовую фазу (реакции (4.10) на стр. 62). Хотелось бы видеть прямые экспериментальные доказательства этих, существенных для понимания природы проводимости, предположений.
4. На стр. 44-45 и рис. 3.3 и 3.4 показано отсутствие зависимости электропроводности от $p\text{O}_2$ и сделан вывод о кислород-ионной природе проводимости вольфраматов. Между тем, для многих электроизоляционных оксидов подобное поведение не говорит об их ионной проводимости.
5. В 3-ем выводе по главе 3 (стр. 59) говорится, что «в композитах $(1-x)\text{MeWO}_4-x\text{WO}_3$ (Me = Ca, Sr, Ba) ... при концентрации WO_3 ниже $x = 0.2$ преобладает кислородно-ионная проводимость, $t_{\text{ион}} = t_{\text{O}^{2-}} = 1 \dots$ ». В то же время на стр. 50 в этой же главе отмечается, что кроме ионов кислорода «присутствует еще один носитель заряда». Как это согласуется?
6. С чем может быть связано отсутствие температурной зависимости чисел переноса композитов $(1-x)\text{MeWO}_4-x\text{WO}_3$ (рис. 3.13-3.14 на стр. 54)?

7. Имеются отдельные недостатки в оформлении, неудачные выражения и опечатки, например, в уравнении 2.5 (стр. 34) и далее по тексту не указаны единицы измерения давления; на рис. 5.10 (стр. 85) абсцисса обоих графиков имеет размерность секунды (с); можно только догадываться, что автор называет «внутренней поверхностью керамического образца вольфрамата», стр. 24, неверно пронумерована реакция (5.8 на стр. 87) и т.п.

Сделанные замечания не касаются существа работы и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 11 статей, в том числе 9 - в рецензируемых российских и зарубежных журналах из перечня ВАК и 24 тезиса докладов на научных конференциях различного уровня.

Соответствие работы научной специальности. Тематика диссертационной работы, объекты и методики проведения экспериментов соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.21 – «химия твердого тела». Согласно формуле специальности, в работе исследованы кристаллические материалы и гетерофазные системы. Область исследования соответствует пп. 1-3, 7, 8, 10 паспорта специальности.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации. Основное содержание и выводы диссертации достаточно полно отражены в автореферате и научных публикациях соискателя.

Общая оценка содержания диссертации. В целом диссертационная работа Пестеревой Н.Н. представляет собой законченное научное исследование, в котором определены физико-химические характеристики вольфраматов кальция, стронция и бария, композитов на их основе и исследованы явления переноса на границе раздела фаз $MeWO_4|WO_3$. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в деятельности научно-исследовательских и образовательных организаций работающих в области синтеза и исследования неорганических материалов: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им А.В.Николаева СО

РАН (г.Новосибирск), ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н.Ельцина (г.Екатеринбург), ФГБУН Институт физики твердого тела (г.Черноголовка), Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова и др.

Заключение. Диссертационная работа Пестеревой Натальи Николаевны «Процессы переноса вдоль границы раздела фаз $MeWO_4|WO_3$ и физико-химические свойства композитов $MeWO_4-WO_3$ ($Me = Ca, Sr, Ba$)» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 02.08.2016). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Пестерева Наталья Николаевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на научном собрании Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (протокол № 2 от 17.03.2017 г.).

Главный научный сотрудник лаборатории
твердооксидных топливных элементов,
доктор химических наук,
+7 922 141 1167
E.Kurumchin@ihte.uran.ru



Курумчин Эдхем Хурьятбекович
20 марта 2017 г.

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20,
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН