

## ОТЗЫВ

официального оппонента, Гоффмана Владимира Георгиевича, на диссертационную работу Пестеревой Натальи Николаевны «Процессы переноса вдоль границы раздела фаз  $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$  и физико-химические свойства композитов  $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Н.Н. Пестеревой посвящена изучению процессов электро- и массопереноса в гетерогенных системах типа оксид вольфрама - вольфрамат щелочного металла, в том числе электроповерхностный перенос оксида вольфрама вдоль межзеренных границ вольфраматов щелочноземельных металлов. Композиционные твёрдые электролиты типа «оксидный диэлектрик - оксидный полупроводник», обнаруженные ранее в системах типа  $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), представляют собой новый класс перспективных ионных проводников. Настоящая работа посвящена детальному изучению физико-химических процессов переноса заряда и массы на границе раздела фаз  $\text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с целью выяснения природы межфазных процессов, обуславливающих необычные свойства, такие, как возникновение высокой ионной проводимости в смеси диэлектрика и полупроводника.

**Актуальность темы** диссертационной работы заключается в выяснении причин движущих сил и механизма ионной проводимости в гетерогенных системах  $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), которые остаются до конца не выясненными. Не изучены механизмы образования дефектов на границе раздела оксидных фаз, а также эффекты, связанные с диффузией одного компонента по поверхности и межзеренным границам другой фазы. Особый интерес вызывают вопросы, связанные с влиянием внешнего электрического поля на перенос ионов в гетерогенных системах. В связи с вышесказанным, актуальность диссертационной работы не вызывает сомнения.

**Научная новизна** результатов диссертационной работы заключается в том, что соискателем впервые экспериментально получены и систематизированы данные о

влиянии природы двухзарядного катиона в вольфраматах щелочноземельных металлов на 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 предложен новый подход к получению композиционных материалов с высокой ионной проводимостью под воздействием электрического поля. Этот метод может оказаться также перспективным для изготовления электрохромных покрытий с обратимыми изменениями цвета и светопропускания, управляемыми пропусканием тока различной плотности и полярности.

**Общая характеристика работы.** 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, работа завершается заключением и списком 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.

**Первая 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 отсутствии,

так и при наложении электрического поля. Данный раздел заканчивается постановкой задачи исследования.

**Вторая 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. Физико-химические свойства исследуемых материалов и продуктов их взаимодействия аттестованы при помощи современных методов. Это, а также то, что в исследованиях использовались прямые надежные методы электрофизического и электрохимического эксперимента, позволяет полностью доверять результатам, полученным в работе.

В **третьей 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. В отличие от чистых индивидуальных компонентов, композиты, полученные смешением этих фаз, обладают свойствами, заметно отличающимися от свойств обеих исходных фаз, в связи с чем такие системы соискатель называет «метакомпозитами». Необычные свойства «метакомпозитов» обусловлены неавтономными фазами, образующимися на границах раздела исходных фаз, которые не существуют в самостоятельном виде.

**Четвертая 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 достаточно аргументированы.

В **пятой главе** прямыми экспериментами показано, что электроперенос оксида

вольфрама на внутреннюю поверхность вольфраматов щелочноземельных металлов происходит, в основном, путем «электроповерхностного» перемещения «неавтономной» «метакомпозитной» 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.

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе**

1. Объем автореферата несколько завышен. Ссылки на источники в автореферат включать не следует, они уже включены в диссертационной работе. Объем автореферата желательно ограничивать 16 страницами.

2. Весьма краткий литературный обзор (14 страниц). Список цитированной литературы ограничивается 82 источниками из них 8 собственные работы. Причем источники не последних лет. В ScienceDirect, например, только по  $\text{CaWO}_4$  сотни публикаций.

3. Из рисунка 3.1г непонятно, как определялась общая проводимость. Вывод о влиянии проводимости объема зерен и поверхностного слоя должен быть обоснован.

4. На всех графиках, представленных в работе, не проставлены погрешности измерений.

5. На стр.67 отмечается отсутствие изменения массы брикета при электролизе и делается вывод о сублимации  $\text{WO}_3$ . Может ли отсутствие изменения массы брикета быть следствием электронного тока?

Несмотря на возникшие при ознакомлении с диссертационной работой вопросы, замечания, следует отметить общее благоприятное впечатление о представленном материале и результатах работы. Результаты, полученные различными методами, взаимно дополняют друг друга. Автореферат полностью отражает содержание.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к получению и анализу полученных данных,

использованием современного оборудования, апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых отечественных и зарубежных журналах. Основное содержание работы опубликовано в 11 статьях, в том числе 9 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных и входящих в список ВАК и 22 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

**Заключение.** Диссертационная работа Пестеревой Натальи Николаевны «Процессы переноса вдоль границы раздела фаз  $\text{MeWO}_4/\text{WO}_3$  и физико-химические свойства композитов  $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )» 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

Профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов»  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.».  
доктор химических наук (02.00.05 - электрохимия)

  
15.03.2017.

В.Г. Гоффман

410054, Саратов, ул. Политехническая, 77 .  
тел.: +7(964)-849-09-25,  
e-mail: [vggoff@mail.ru](mailto:vggoff@mail.ru)

Подпись профессора Владимира Георгиевича Гоффмана заверяю:  
Ученый секретарь  
Ученого совета СГТУ имени Гагарина Ю.А.  
профессор



  
15.03.2017.

П.Ю. Бочкарев