

ОТЗЫВ

официального оппонента, Галкина Петра Сергеевича, 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

Разработка новых твердых электролитов и выяснения механизма их ионной проводимости является актуальной задачей химии твердого тела. Гетерогенные твердофазные системы $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) типа «оксидный диэлектрик - оксидный полупроводник» представляют собой новый класс перспективных композиционных ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. В диссертационной работе Н.Н. Пестеревой проведено исследование процессов переноса заряда и массы в керамических образцах вольфраматов щелочноземельных металлов и в композитах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ с целью углубления понимания природы межфазных процессов и причин высокой ионной проводимости в этих системах.

Актуальность темы. Несмотря на то, что транспортные свойства вольфраматов исследуются относительно давно, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации экспериментальных данных. Предложен ряд механизмов проводимости, но надежного экспериментального подтверждения предложенных механизмов до сих пор не представлено. К настоящему времени не изучены эффекты, связанные с диффузией одного компонента смеси по границам зерен другого, в том числе и под действием внешнего электрического поля. Изучение механизма этих эффектов представляет собой важную фундаментальную задачу химии твердого тела. Поэтому тема, цели и задачи, поставленные в работе, безусловно, являются актуальными.

Научная новизна. В диссертационной работе получен ряд новых интересных результатов. В частности, впервые проведены систематические исследования проводимости керамических образцов вольфраматов щелочноземельных металлов, определены числа переноса ионов. Методом Тубандта подтвержден ионный механизм переноса заряда и показано, что ионный перенос осуществляется анионами двух типов. Обнаружен факт появления высокой ионной проводимости в композитах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$, несмотря на то, что индивидуальные компоненты являются изолятором и электронным проводником. Впервые исследован электроповерхностный перенос оксида вольфрама вдоль межзеренных границ вольфраматов. Предложены механизмы процессов, протекающих на межфазных границах в этих системах под воздействием электрического поля.

Практическая значимость. Композиционные материалы, полученные в работе и обладающие высокой ионной проводимостью, могут быть использованы в высокотемпературных электрохимических устройствах. Такие материалы могут быть получены *in situ* под воздействием электрического поля. Эффект обратимого электрохимического окрашивания в системах $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ может быть использован для изготовления электрохромных систем, работающих при повышенных температурах.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Н.Н. Пестеревой представлена на 105 страницах и включает 45 рисунков, 6 таблиц и перечень цитируемых литературных источников, включающий 82 ссылки.

Текст диссертации состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с изложением результатов и обсуждения проведенных исследований, заключения и списка литературы.

Во введении обозначены цели и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, отмечен значительный объем материала, представленного научному сообществу в виде опубликованных научных статей и докладов на научных конференциях, показан личный вклад диссертанта в проведение исследований и подготовку публикаций.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор. Приведены сведения о физико-химических свойствах вольфраматов щелочных металлов MeWO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и оксида вольфрама, а также транспортные свойства этих материалов, в том числе при воздействии электрического поля. Указано на существенное расхождение результатов, полученных различными авторами при исследовании транспортных свойств вольфраматов.

Во второй главе представлены экспериментальные методы синтеза и физико-химических исследований, используемые в диссертационной работе. Большое внимание уделено описанию методов изучения электрофизических и электрохимических свойств исследуемых систем. Для исследования характеристик исходных вольфраматов, композитов и продуктов их взаимодействия применен комплекс современных методов. Использование комплекса взаимодополняющих методов исследования и хорошее согласование результатов указывают на достоверность полученных данных.

Третья глава посвящена описанию результатов изучения проводимости керамических образцов вольфраматов щелочноземельных металлов MeWO_4 , оксида вольфрама и композитных материалов $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$. Несмотря на то, что вольфраматы щелочноземельных металлов характеризуются низкой ионной проводимостью, а оксид вольфрама является полупроводником *n*-типа, композиты $\text{MeWO}_4\text{--WO}_3$ обладают высокой ионной проводимостью. В связи с тем, что такие композиты обладают свойствами, кардинально отличающимися от свойств обеих исходных фаз, такие системы соискатель относит к классу новых материалов – «метакомпозитов», аномальные свойства которых обусловлены формированием так называемых

«неавтономных» фаз, которые не существуют в самостоятельном виде, а образуются на границах раздела исходных фаз.

В четвертой главе представлены результаты, полученные при исследовании вольфраматов щелочноземельных металлов методом Тубандта. Анализ относительных и абсолютных величин изменения массы контактирующих брикетов вольфраматов при пропускании через них электрического тока заданной полярности показал, что носителями тока в вольфраматах являются анионы WO_4^{2-} и O^{2-} . Определены значения чисел переноса ионов кислорода и вольфрамат-ионов для систем с вольфраматами кальция, стронция и бария. Предложены механизмы электрохимических процессов, протекающих на электродах, которые подтверждаются с помощью химического анализа. В частности, на приэлектродной поверхности катодного брикета обнаружено образование фаз, обогащенных щелочноземельным металлом. Таким образом, выводы о природе носителей тока в исследуемых системах надёжно аргументированы.

Пятая глава посвящена изложению результатов исследования процессов электроповерхностного переноса в системах $WO_3/MeWO_4/WO_3$. Экспериментально обнаружен эффект электропереноса оксида вольфрама вдоль границ зерен вольфраматов щелочноземельных металлов, причем перенос осуществляется за счет перемещения «неавтономной метакомпозиционной» фазы. Показано, что электроповерхностный перенос через границу раздела вольфрамат – оксид вольфрама является обратимым.

В заключении приводятся общие выводы, в которых коротко изложены полученные результаты и их объяснение.

Следует отметить, что диссертационная работа Натальи Николаевны выполнена на высоком научном уровне, и по содержательной части не вызывает возражений.

Однако по части представления материалов и оформления автореферата имеются некоторые замечания.

1. В третьей главе диссертации (стр. 46) и в соответствующем разделе автореферата (стр. 10) приводится реакция, описывающая квазихимическое равновесие оксида вольфрама с кислородом в так называемой «нотации Крёгера-Винка», использующей специфические обозначения узлов, дефектов и вакансий. По мнению оппонента, в тексте следовало бы дать необходимые пояснения к этим обозначениям.

2. Применяемые в работе керамические брикеты имели форму дисков. В то же время на странице 6 автореферата габариты брикетов обозначены выражением «2x2x10 мм», которое предполагает прямоугольную форму брикетов.

Указанные замечания не являются существенными и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы определяется хорошим согласованием данных, полученных разными методами, и глубиной их анализа, использованием современного оборудования, широким представлением работы на международных и российских конференциях, а также публикациями в серьезных отечественных и зарубежных журналах.

Список публикаций включает одиннадцать статей, в том числе девять из них в журналах, индексируемых в международных базах данных и входящих в список ВАК, а также более двадцати тезисов докладов и материалов всероссийских и международных конференций.

Таким образом, 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 «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным 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.

Кандидат химических наук,
(02.00.01 – неорганическая химия),
старший научный сотрудник



Галкин П.С.

Галкин Петр Сергеевич, к.х.н., с.н.с.,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской Академии наук (ИНХ СО РАН),
630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3.
тел.: +7(383)-330-69-65,
e-mail: camel@niic.nsc.ru

Подпись к.х.н., с.н.с. Галкина П.С. удостоверяю:

Ученый секретарь **ИНХ СО РАН**
докт. хим. наук



Герасько О.А