

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Лопатина Дмитрия Александровича
«Электроперенос в вольфраматах РЗЭ (лантана, самария, европия и гадолиния) и композитах на их основе»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы диссертации. В диссертационной работе Д.А. Лопатина рассмотрены закономерности влияния гетерогенных примесей на электроперенос в композитах на основе вольфраматов РЗЭ (лантана, самария, европия и гадолиния). Представленная работа продолжает исследования, начало которым положено А.Я. Нейманом с сотрудниками, в которых была обнаружена кислородная электролитическая проводимость в композитах на основе вольфраматов щелочноземельных металлов со структурой шеелита при добавлении оксида вольфрама. Полученный эффект был объяснен распространением WO_3 по границам зерен вольфрамата с образованием поверхностной высокопроводящей кислород-ионной неатономной фазы. Логичным явилось продолжение этих исследований на новом классе объектов - вольфраматах $Ln_2(WO_4)_3$ ($Ln = La, Sm, Eu, Gd$) со структурой «дефектного шеелита». В работе приводятся обоснования предположения кислородно-ионной проводимости для этих соединений при добавлении оксида вольфрама. В соответствии с ожиданиями общности наблюдаемого ранее явления и расширения класса объектов – композитов с кислородной проводимостью была намечена цель работы: установить влияния природы РЗЭ и дисперсной добавки на транспортные свойства вольфраматов РЗЭ со структурой $Eu_2(WO_4)_3$ и композитов на их основе. Автором работы, Лопатиным Д.А., предпринято комплексное исследование, включающее изучение транспортных свойств керамических образцов $Ln_2(WO_4)_3$, систематическое исследование состава, природы и подвижности носителей заряда в индивидуальных вольфраматах с использованием метода Тубандта, установление механизма электро- и массопереноса в системах $Ln_2(WO_4)_3-WO_3$ ($Ln = Sm, Gd$) в экспериментах по электроповерхностному переносу, проведенных под действием электрического поля, исследование характера проводимости и морфологии эвтектических композитов $(1-\varphi)Sm_2(WO_4)_3 - \varphi WO_3$ и создание модели, которая адекватно описывает транспортные свойства данных композитов и получение экспериментальных свидетельств о существовании поверхностной микрофазы на границе раздела $Ln_2(WO_4)_3|WO_3$. Это позволяет оценить избранное направление работы как безусловно **актуальное**, поскольку данный цикл исследований лежит в кругу фундаментальных вопросов физической химии, посвященных формированию представлений о явлениях переноса в композитных материалах. Кроме того, актуальность темы исследования подтверждается ее поддержкой грантами РФФИ.

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 125 страниц, 4 таблицы, 71 рисунок и список литературы из 110 наименований.

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту. Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования. Литературный обзор изложен логично, последовательно, компактно и иллюстрирует важность темы исследований. Автором сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении. Во второй главе диссертации описаны использованные в работе методы синтеза и исследования керамических материалов. В третьей и четвертой главах представлены результаты исследования электрических и транспортных свойств вольфраматов $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) и систем $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), где показано, что электроперенос осуществляется ионами кислорода. Пятая и шестая главы посвящены исследованию электрических свойств эвтектических композитов $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$, где делается акцент на идентификацию и установление роли неавтономной X-фазы.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена взаимодополняющих методов аттестации и исследования образцов. В работе проведена оценка погрешности измерений. Выводы логично следуют из полученных результатов. Результаты работы опубликованы в 6 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах Scopus и /или Web of Science, представлены на 16 международных и российских конференциях.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций. Представленная исследовательская работа, выполненная Д.А. Лопатиным, имеет определенное теоретическое и практическое значение. Полученные результаты дополняют сведения по транспортным свойствам композиционных материалов, которые являются базой для формирования представлений о природе явлений, происходящих на границах контактирующих фаз и формирующих процессы переноса. Кроме того, продолжение работ в данном направлении может служить основой для создания конструктивных элементов электрохимических устройств.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Не вполне понятно введение объемных и мольных долей в соотношении оксидов при исследовании композитов.
2. Неясно, была ли проведена оценка размеров и морфологии частиц порошка в экспериментах по формированию неавтономной фазы?
3. Была ли проведена статистическая оценка размеров неавтономной фазы на зернах вольфраматов РЗЭ? Зависит ли размер неавтономной фазы от размера матричной?
4. Известны ли данные по формированию диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ при вариации внешних термодинамических параметров?
5. Каков предполагаемый автором механизм транспорта ионов кислорода в вольфраматах РЗЭ?
6. Чем обусловлен выбор величины электрического напряжения и температуры в экспериментах по Тубандту?
7. В автореферате было указано, что электрические измерения были проведены при вариации давления кислорода и паров воды. Однако, ни в тексте диссертации, ни в автореферате данных о свойствах соединений и композитов в парах воды нет.
8. Есть ряд несовпадений в нумерации рисунков в тексте автореферата и

подписях к рисункам.
Однако сделанные замечания по работе не снижают ее научной ценности.

Заключение

Диссертационная работа Д.А Лопатина представляет собой законченное научное исследование. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга, выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации. Диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии твердого тела научная проблема: выявление роли интерфейсов границ в композитных материалах при гетерогенном допировании, идентификация транспортных явлений переноса в новых композитных материалах с участием и аттестацией неавтономных фаз и их роли в формировании каналов проводимости. Считаю, что автор диссертации, Лопатин Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Красненко Т.И.

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,

доктор химических наук,

специальность 02.00.04 – физическая химия, профессор,

главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 362-33-03

Факс: (343)374-44-95

Эл.почта: krasnenko@ihim.uran.ru

«16» марта 2021

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии твердого тела

УрО РАН, кандидат химических наук

Богданова Е.А.

