

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Лопатина Дмитрия Александровича “Электроперенос в вольфраматах
РЗЭ (лантана, самария, европия и гадолиния) и композитах на их основе”,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Оксид вольфрама (VI), WO_3 , с оксидами Ln_2O_3 (Ln – лантаноид) образует большое разнообразие сложных оксидов (вольфраматов), которые могут найти применение в различных областях науки и техники; например, в качестве люминофоров, диэлектриков, материалов с отрицательными величинами термического коэффициента линейного расширения. Они также интересны с точки зрения ионики твердого тела и высокотемпературной электрохимии, поскольку в зависимости от структуры и стехиометрического соотношения Ln/W вольфраматы могут проявлять высокий кислородионный (например, фазы $Ln_2W_3O_{12}$) и даже протонный (например, фазы ряда Ln_6WO_{12}) перенос. Это открывает потенциальные возможности применения таких материалов в твердооксидных устройствах.

Несмотря на отмеченную практическую перспективность, транспортные свойства вольфраматов (в том числе, заявленные в диссертации $Ln_2(WO_4)_3$) изучены достаточно слабо. В частности, имеются фрагментарные данные о природе проводимости $Ln_2(WO_4)_3$ и ее взаимосвязи с химическим составом и структурой сложнооксидных соединений. Поэтому диссертационная работа Д.А. Лопатина представляется **актуальным** и **важным** научным исследованием, которое направлено на выявление закономерностей изменения транспортных свойств однофазных и композитных систем в зависимости от природы базообразующего катиона Ln^{3+} в $Ln_2(WO_4)_3$ и концентрации гетерогенной добавки. Для реализации этой цели диссертантом получены керамические материалы нескольких систем: однофазные $Ln_2(WO_4)_3$, $Ln_2(WO_4)_3-WO_3$ со структурой типа “ядро-оболочка” и композиты $(1-\phi)Ln_2(WO_4)_3 - \phi WO_3$. Для полученных материалов выполнен широкий комплекс электрохимических исследований, которые позволяют однозначно определить природу проводимости рассмотренных объектов.

Обсуждая **научную новизну** проведенных исследований, можно выделить несколько наиболее важных результатов. Во-первых, с применением методов Тубандта, ЭДС, а также измерения проводимости в зависимости от парциального давления кислорода установлен основной тип носителей, обуславливающих проводимость однофазных вольфраматов $Ln_2(WO_4)_3$: для

$Ln = La$, Sm и Gd такими носителями являются ионы кислорода, а для $Ln = Er$ – ионы кислорода и электроны. Парциальная проводимость, связанная с переносом вольфрамат-ионов, мала, поскольку ее вклад в общий ионный перенос не превышает 5%. Во-вторых, с применением методов рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей микроскопий, а также измерения проводимости впервые доказано существование наноразмерной фазы (предположительно, состава $Sm_2W_6O_{21}$), которая образуется на границе раздела фаз $Sm_2(WO_4)_3$ и WO_3 и определяет композитный эффект увеличения ионной проводимости в системе $Sm_2(WO_4)_3-WO_3$.

Выполненные исследования обладают **практической значимостью**. Так, разработанные принципы повышения ионной проводимости при гетерогенном допировании вольфраматов могут быть распространены на другие объекты, для которых, например, возможности гомогенного допирования ограничены или исчерпаны.

Достигнутые научные результаты **достоверны и надежны**, поскольку они получены с применением прецизионных и взаимодополняющих методов исследования; эти результаты обладают воспроизводимостью и подчиняются определенным закономерностям, которые либо согласуются с литературными данными, либо могут быть теоретически интерпретированы. Особенно хочется отметить применение широкого спектра электрохимических методов: измерение проводимости от парциального давления кислорода для дифференциации общей проводимости на парциальные компоненты, импедансные исследования для дифференциации общей проводимости на объемную и зернограничную составляющие, применение метода ЭДС для определения чисел переноса ионов, применение метода Тубандта для определения чисел переноса вольфрамат-группировок, использование электрохимического подхода для “втягивания” WO_3 фазы в матрицу $Ln_2(WO_4)_3$.

Диссертационная работа прошла хорошую **апробацию** как в виде выступлений на научных мероприятиях различного уровня (более 15 конференций, съездов, симпозиумов, 17 тезисов докладов), так и в виде 6 статей, опубликованных в международных рецензируемых журналах (все они индексируются в базах данных Scopus и/или Web of Science).

Текст диссертации Д.А. Лопатина имеет логичную внутреннюю структуру: работа состоит из 6 глав, которые едино взаимосвязаны и раскрывают поставленные в работе цели и задачи, изложена на 125 страницах машинописного текста и включает 71 рисунок, 4 таблицы и список литературы из 110 наименований. Автореферат отражает основной материал, представленный в диссертации.

При ознакомлении с работой возникли **вопросы и замечания**, которые сгруппированы по блокам.

I Экспериментальная часть (Глава 2)

1. Не указаны конкретные режимы синтеза соединений. Вместо этого приведены диапазоны температур (700–1000 °С) и времен изотермической выдержки (10–48 ч).
2. Почему измерение электропроводности с помощью моста переменного тока было выполнено при 1 кГц? Чему соответствует эта частота: объемной или общей проводимости керамических образцов?
3. Приведено чересчур излишнее описание некоторых из используемых методик (электрохимического импеданса, рентгеновских исследований).

II Полученные результаты и их обсуждение (Главы 3–6)

4. При обсуждении рис. 3.12 сделаны заключения, что ДКС-кривые для $Gd_2(WO_4)_3$ имеют перегибы в области 1170 °С, что может быть обусловлено наличием фазового перехода. Очевидно, что этих данных недостаточно для формирования такого заключения.
5. При сопоставлении текста стр. 70 *“Поэтому отнесение этой полуокружности сделано к объемным свойствам электролита [98-100], и расчеты сопротивления (соответственно, объемного) проводили для данной полуокружности. По сопротивлению рассчитывали удельную электропроводность исследуемых веществ”* и подрисуночной подписи рисунка 3.14 *“Температурная зависимость общей проводимости $Ln_2(WO_4)_3$ ”* непонятно, какая именно проводимость (общая или объемная) указана на этом рисунке.
6. Методом импеданса была определена величина зернограничного сопротивления (рисунок 3.13), но она никак не обсуждена в диссертационной работе. Почему? Почему при выводе уравнения (6.5) автор пренебрегал зернограничной составляющей, ведь ее вклад составляет ~10% от общего сопротивления материала (рисунок 3.13)?
7. При обсуждении зависимости проводимости от радиуса Ln^{3+} (рисунок 3.21) указано, что *“рост радиуса Ln^{3+} приводит к уменьшению свободного объема...”* элементарной ячейки. Требуется более детальное прояснение этой взаимосвязи. Формул расчета свободного объема не приведено, численных данных не представлено.
8. При проведении электрохимических испытаний ячеек с контактирующими таблетками отмечено, что WO_3 имеет тенденцию к возгонке (стр. 85 и 89). Поэтому для получения более корректных данных диссертантом были проведены холостые опыты по определению убыли массы таблеток WO_3 в течение продолжительной выдержки при высоких температурах. Может ли вольфрам в виде оксида улетучиваться из вольфраматов $Ln_2(WO_4)_3$? Имеются ли

экспериментальные данные (собственные, литературные), опровергающие или подтверждающие этот факт?

III Структура работы, изложение

9. На мой взгляд, литературный обзор (Глава 1) слишком раздут. Его можно было бы сократить без какого-либо значимого ущерба работе.
10. Имеется ряд неудачных формулировок и синтаксических/стилевых неточностей, отсутствует пояснения панелей (а) и (б) для рисунков 3.12 и 3.26, использован разный стиль при оформлении литературных источников.

Несмотря на немалое число вопросов и замечаний, необходимо отметить, что они не снижают ценности и значимости работы, не касаются основной сути полученных результатов, а несут рекомендательную функцию. Поэтому считаю, что по актуальности, новизне, научной и практической значимости данная диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям п.9 “Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ”, а ее автор, Лопатин Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
электрохимических устройств на
твердооксидных протонных электролитах
ФГБУН Института высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук (ИВТЭ УрО
РАН)

Медведев Дмитрий Андреевич
11.03.2021

620137, г. Екатеринбург,
ул. Академическая, д. 20.
тел.: +7 (343) 3623202
e-mail: dmitrymedv@mail.ru

Подпись Д.А. Медведева заверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН
Кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна