

## 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 выбранной темы.** Высокотемпературные проводники с проводимостью по ионам кислорода представляют большой интерес, поскольку имеют перспективы практического применения в качестве функциональных материалов различных электрохимических устройств: высокотемпературных топливных элементов, газовых датчиков и т. п. Вольфраматы редкоземельных металлов  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  со структурой дефектного шеелита являются ионными проводниками. Природа носителей заряда в них точно не установлена, а величина проводимости недостаточно высока для практического использования. Одним из методов улучшения ионной проводимости твердых электролитов является гетерогенное допирование, то есть добавление к основному веществу высокодисперсных инертных добавок, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и т. д. Образующиеся в результате гетерогенного допирования композитные твердые электролиты на несколько порядков превосходят исходные компоненты по величине ионной проводимости. Однако до сих пор композитный эффект увеличения ионной проводимости хорошо изучен лишь для систем с катионной проводимостью.

Целью диссертационной работы Лопатина Д.А. является установление влияния природы РЗЭ и дисперсной добавки на транспортные свойства вольфраматов РЗЭ со структурой  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  и композитов на их основе.

Диссертационная работа состоит из введения, 6-ти глав, заключения и списка литературы. Материал изложена на 125 страницах, включает 4 таблицы, 71 рисунок и список литературы из 110 наименований.

Во **введении** отмечена актуальность, новизна и практическая значимость работы, указаны цель и задачи работы, а также приведены положения, выносимые автором на защиту.

В **первой главе** представлен подробный анализ литературных данных о структуре и транспортных свойствах вольфраматов трехвалентных металлов, теории, объясняющих механизм возникновения композитного эффекта проводимости, а также приведены расчеты проводимости композитов по уравнению смешения для различных систем.

Во **второй главе** подробно описаны использованные экспериментальные методики. Автором использованы современные методы синтеза образцов, исследования

кристаллической структуры и электротранспортных свойств изучаемых соединений. Обоснованность выбранного комплекса методов исследования не вызывает сомнений, а самосогласованность полученных экспериментальных данных подтверждает их достоверность.

**В третьей главе** представлены результаты исследования электрических и транспортных свойств вольфраматов  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Следует отметить, что автором впервые исследовал проводимость и определил числа переноса в керамических образцах вольфраматов  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ), а также, используя метод Тубандта, установил незначительный вклад частицы  $\text{WO}_4^{2-}$  в электроперенос и, таким образом, установлено, что основными носителями заряда в вольфраматах РЗЭ являются анионы  $\text{O}^{2-}$ .

**В четвертой главе** представлены результаты исследования электроповерхностного переноса в системе  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Автором было установлено, что в самопроизвольных условиях и при наложении электрического поля в бинарных системах  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) происходит взаимопроникновение компонентов вдоль гетерофазных границ  $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ .

**В пятой главе** представлены результаты исследования электрических свойств эвтектических композитов  $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ . Следует отметить, что автор обнаружил композитный эффект в системе  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \text{WO}_3$ , а также установил область электролитической проводимости, которая была ограничена 13 объемными % дисперсной добавки.

**В шестой главе** представлены результаты расчетов электропроводности композитов  $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$  с использованием уравнения смешения. Автором была предложена модель, которая адекватно описывает концентрационную зависимость ионной проводимости композитов  $(1-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ .

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. Кривые зависимости проводимости от температуры для соединений  $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$  не линейны во всей области температур (Рис. 3.14) автор не делает никаких предположений о возможной причине такого поведения.
2. На стр. 78 автор говорит, что “Для всех вольфраматов РЗЭ, кроме  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ , политермы проводимости представлены одним участком”. Однако на рисунке 3.20 видно, что для каждого образца можно выделить несколько участков с различной энергией активации.

3. Автор рассчитывал эффективную энергию активации проводимости согласно уравнению Аррениуса  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/RT)$  (стр. 78). При этом полтермы проводимости представлены в координатах  $\sigma$ -(1/T).
4. На стр. 84 автор говорит “Воспроизведенное уменьшение массы катодной секции...”, при этом на рисунках 27-29 (Зависимость изменения масс катодных секций) не указывается погрешность. Какова погрешность проведенных измерений при таких малых значениях изменения массы?
5. Из рис. 4.1 и его описания остается неясным каковы убыль и приращение масс в ячейке с учетом сублимации  $WO_3$ .
6. На стр. 90 автором говорится “Во всех опытах убыль массы катодной секции  $WO_3$  была существенно больше, чем анодной, что свидетельствует о миграции оксида вольфрама в анионной форме ( $WO_4^{2-}$ ). Однако на схеме образования композита (рис. 4.2) нигде не фигурирует  $WO_4^{2-}$ .
7. На стр. 92 автором говорится, что эффективная плотность исследуемых образцов заметно отличается “Так как керамика  $Sm_2(WO_4)_3$ , используемая в опытах, была более пористая (эффективная плотность 77%), чем керамика  $Gd_2(WO_4)_3$  (эффективная плотность 89%), то процесс втягивания оксида вольфрама в брикет вольфрамата самария происходил с большей скоростью”. Целесообразнее было бы исследовать образцы с близкой эффективной плотностью.
8. Автор определяет соотношения элементов в композите методом ЭДА (стр. 93-94). Насколько точно данный метод позволяет определять соотношение элементов содержащихся в исследуемом композите?
9. Каким образом контролировался конечный состав композитов, полученных после спекания при  $910^{\circ}C$  в течение 6 ч, т.к.  $WO_3$  способен сублинироваться при высокой температуре?
10. На рисунке 5.10 (стр. 102) видно, что кривые проводимости не линейны во всем интервале температур и отличаются между собой. Каким образом рассчитывалась энергия активации и почему энергия активации одинаковая для всех образцов?
11. В тексте используется ненаучная терминология. В частности на стр. 50 “промежуточное **перетирание**”, на стр. 89 “Эксперименты по **втягиванию** оксида вольфрама”.

Однако вышеизложенные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы и не снижают ее научной ценности. Диссертация Лопатина Д.А. представляет собой **завершенный научный труд**, выводы находятся в полном

соответствии с полученными автором результатами. Данная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, а также требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Лопатин Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории неравновесных твердофазных систем  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт химии твердого тела и  
механохимии Сибирского отделения РАН  
02.00.21 – Химия твердого тела

Улихин Артем Сергеевич

«17» марта 2021 г.

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.  
Тел.: +7(383)233-24-10,  
e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

Подпись к.х.н., с.н.с. А.С. Улихина заверяю  
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН, д.х.н.  
Т.П. Шахтшнейдер

