

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Харитоновой Елены Петровны "Фазообразование, полиморфизм и свойства кислородпроводящих молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к флюоритовой", представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Харитоновой Е.П. посвящена исследованию фазообразования, полиморфизма и кислородной подвижности в широком круге редкоземельных молибдатов и вольфраматов со структурой, близкой к структуре флюорита.

Актуальность проведенного исследования определяется дефицитом данных об условиях формирования кислород-проводящих фаз и недостаточной изученностью микромеханизмов ион-кислородного переноса в соединениях различных структурных типов. Кроме имеющих фундаментальное значение результатов изучения взаимосвязи состав-структура-свойства, работа Е.П.Харитоновой важна и с практической точки зрения, поскольку открывает дополнительные возможности для применения новых соединений в качестве кислород-проводящих мембран, датчиков, катализаторов и пр. Некоторые кислород-проводящие сложные оксиды дополнительно являются также протонными проводниками, что расширяет область их возможного использования.

Несмотря на огромные затраченные усилия ученых по всему миру, количество известных веществ с высокой ион-кислородной проводимости относительно невелико. Соединения с высокой проводимостью по кислороду были найдены в структурных типах перовскита, апатита, флюорита и некоторых других. К структурному типу флюорита относятся кислород-проводящие оксиды Bi_2O_3 (в кубической высокотемпературной фазе) и допированный кубический ZrO_2 , последний является наиболее изученным и применяемым в настоящее время. Кроме того, высокая проводимость по кислороду выявлена у некоторых ванадатов РЗЭ и молибдатов висмута, образовавших группы BIMEVOX на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и LAMOX на основе $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Если представители первой группы имеют слоистое перовскитоподобное строение, то вторая группа в структурном отношении самостоятельна. Следует подчеркнуть, что проведенные ранее исследования перечисленных проводников касались преимущественно установления их электрических характеристик и

кристаллического строения, тогда как проблемам фазообразования, термической стабильности и полиморфизма уделялось достаточно внимания. Все эти вопросы нашли в диссертационной работе Харитоновой Е.П. нашли свое законченное решение. С узкой точки зрения физики твердого тела, диссертационная работа Харитоновой Е.П. особенно ценна в том отношении, что полученный в ней обширный экспериментальный материал позволил обосновать применение известных моделей ионной активации и их соответствие законам Аррениуса либо Фогеля-Фулчера-Таммана с учетом всех деталей кристаллического строения для широкого класса соединений.

Диссертационное исследование изложено на 343 страницах и состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа хорошо структурирована, аккуратно оформлена, написана хорошим литературным языком. Во введении к работе обоснована актуальность тематики исследования, формулируются его цель и задачи, отмечается научная новизна и практическая значимость, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных, касающихся фазообразования, структуры и основных физических свойств соединений, относящихся к семействам, исследуемым в данной работе.

Во второй главе описаны основные методы эксперимента. В работе было синтезировано и изучено более 500 висмутсодержащих и редкоземельных молибдатов и вольфраматов в 27 двойных и 10 тройных системах. Образцы для исследований были получены в виде поликристаллической керамики (твердофазным синтезом) и монокристаллов (кристаллизация из раствора в расплаве). Для изучения образцов использовались различные экспериментальные методы, включающие в себя рентгеновский анализ, импедансную спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрию, термомеханический анализ, и пр. Следует отметить тщательность проведенных исследований и их высокий научно-методический.

Третья глава содержит описание результатов поиска и исследования кислородпроводящих соединения со структурой Bi_2O_3 . Известно, что высокотемпературная фаза оксида висмута Bi_2O_3 обладает кубической флюоритовой структурой и собственными вакансиями по кислороду. Последнее обстоятельство обуславливает экстремально высокую кислородную проводимость соединения в области высоких температур, порядка $1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $730 \text{ }^\circ\text{C}$. Однако при более низких температурах Bi_2O_3 имеет моноклинную

структуру, проводимость которой невысока. В литературе предпринимаются многочисленные попытки стабилизации высокотемпературной фазы V_2O_3 путем допирования, однако в большинстве случаев такие допированные соединения не обладают термической стабильностью. В диссертационном исследовании была изучена возможность стабилизации кубической фазы V_2O_3 при содопировании двумя катионами. С этой целью были исследованы тройные системы $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ с крупными лантаноидами ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), молибденом и вольфрамом. В результате было обнаружено, что широкие поля стабильности соединений с тетрагональной и кубической структурой на основе V_2O_3 образуются в тройных системах с молибденом, тогда как в вольфрам-содержащих системах преобладают соединения с моноклинной структурой. Следует отметить, что обнаруженные поля кристаллизации кубической фазы V_2O_3 в системах с молибденом и лантаноидами $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ оказались более широкими по сравнению с другими допантами, а стабильные тетрагональные соединения вообще были реализованы впервые. В кубических образцах с высоким содержанием висмута при повышении температуры был обнаружен эффект изменения механизма проводимости от стандартного закона Аррениуса к закону Фогеля-Фулчера-Таммана. Для вольфрам-содержащих кубических образцов впервые была выявлена гигроскопичность, обеспечивающая образцам протонную проводимость.

В четвертой главе представлены результаты исследования полиморфизма и проводимости соединений однослойных и некоторых смешаннослойных соединений в семействе фаз Ауривиллиуса. Установлено, что сопровождающийся разрушением монокристаллов высокотемпературный фазовый переход в ауривиллиусоподобных фазах V_2WO_6 и V_2MoO_6 исчезает при замещении вольфрама пентавалентными катионами Nb, Ta и Sb. Такое гетеровалентное допирование приводит к образованию вакансий по кислороду в содержащем вольфрам слое перовскитоподобной структуры и приводит к росту проводимости до $0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, что сравнимо с лучшими образцами ныне используемых материалов на основе оксида циркония.

В пятой главе исследованы беспримесные и допированные соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) с кубической флюоритоподобной структурой. Имеющиеся в литературе данные по составу для указанных соединений оказались противоречивы, и в диссертационной работе разрешено это противоречие. Оказалось, что интересной особенностью структуры данных соединений является возможность взаимного замещения неодима и молибдена (антиструктурных дефектов), вследствие чего реальный состав соединений

может меняться по формуле $(Ln_2O_3)_x(MoO_3)_{1-x}$, где $x = 0.43 - 0.47$ для $Ln = Nd$, и $x = 0.45 - 0.47$ для $Ln = Pr$. Составу $Ln_5Mo_3O_{16}$ соответствует идеальная бездефектная элементарная ячейка. Исследования проводимости соединения $Nd_5Mo_3O_{16}$ показало, что в нормальных условиях соединение обладает смешанной электрон-кислородной проводимостью при высоких температурах (выше $700\text{ }^\circ\text{C}$) и практически полностью кислородной проводимостью при температурах более низких. В отличие от соединений, исследованных в предыдущих главах, перемещение кислорода осуществляется не по вакансиям структуры, а по межузельным позициям в широких полостях структуры (интерстициям). Вследствие высвобождения кислорода из межузельных полостей структуры, гетеровалентное допирование соединений $Ln_5Mo_3O_{16}$ примесями не приводит к увеличению проводимости, напротив, приводит к ее падению. При этом, во влажной атмосфере возможно заполнение пустых интерстиций в структуре $Ln_5Mo_3O_{16}$ молекулами воды, тогда как беспримесные соединения $Ln_5Mo_3O_{16}$ ($Ln = Pr, Nd$) гигроскопические свойства не обнаруживают.

В работе существенно расширен класс допированных соединений на основе $La_2Mo_2O_9$, которые описаны в шестой главе диссертации. Впервые исследованы полиморфизм и проводимость соединения $Pr_2Mo_2O_9$ на поликристаллических образцах и монокристаллах. Изучено фазообразование в тройных системах $La_2Mo_2O_9 - Ln_2Mo_2O_9 - Ln_2W_2O_9$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd$). При совместном допировании неодимом и вольфрамом здесь образуются соединения со структурой $La_2Mo_2O_9$, не содержащие лантан или празеодим, что ранее считалось невозможным. Структура $La_2Mo_2O_9$ характеризуется большой степенью разупорядочения кислорода и наличием большого числа собственных кислородных вакансий, что роднит ее со структурой оксида висмута и определяет схожесть полиморфизма и кислородной проводимости допированных соединений в семействах Vi_2O_3 и $La_2Mo_2O_9$. Аналогично случаю Vi_2O_3 , высокую кислородную проводимость имеет только высокотемпературная кубическая фаза, для которой выполняется закон Фогеля-Фулчера-Таммана, как и для образцов на основе Vi_2O_3 . Как допирование Vi_2O_3 , так и $La_2Mo_2O_9$, привели к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре, однако, в отличие от Vi_2O_3 , структуры кубических фаз при низких температурах ($\beta_1-La_2Mo_2O_9$) и высокой температуре ($\beta-La_2Mo_2O_9$) несколько различны. Переход между фазами β_1 и β является обратимым фазовый переходом 1 рода.

В заключении подведены общие итоги исследования, сформулированы основные выводы и результаты работы.

В диссертации представлен большой объем экспериментальных данных. С этой целью были синтезированы и исследованы более 500 соединений, относящихся к четырем семействам: оксида висмута (Bi_2O_3), оксивольфрамата висмута (Bi_2WO_6), димолибдата лантана ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) и флюоритоподобного молибдата неодима ($\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$), с различной природой кислородной проводимости, вакансионной или интерстиционной. В работе получены новые и оригинальные результаты, касающиеся фазообразования соединений, их термической стабильности, полиморфизма и проводимости, возможности изменения свойств соединений при их допировании. Полученные в диссертации результаты являются новыми и оригинальными. Большинство полученных в данной работе соединений, были синтезированы и исследованы впервые. Достоверность и воспроизводимость полученных результатов обусловлена использованием широкого комплекса современных экспериментальных методов, а также синтезом и исследованием большого количества образцов, многие из которых объединены в серии, вследствие чего удалось проследить динамику изменения свойств соединений при последовательном изменении состава и структурных параметров.

В целом диссертационная работа Харитоновой Е.П. представляет собой цельное и законченное научное исследование, выполненное и изложенное на высоком профессиональном научно-техническом уровне. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы работы представляются хорошо обоснованными, их достоверность и новизна не вызывают сомнений. Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены в 38 статьях, опубликованных в журналах, входящих в основные базы данных RSCI, Web of Science и Scopus. Из них 11 статей опубликовано в высокорейтинговых журналах из первого квартиля. Результаты диссертационного исследования были апробированы более чем на 70 международных и российских конференциях. Опубликованные работы и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

При общей положительной оценке содержания и качества проведенных исследований, по диссертации возникает ряд вопросов, требующих дополнительного прояснения

- 1) С учетом широкого охвата проведенных в диссертации исследований и сопоставления свойств для практически всех известных в настоящее время кристаллических проводников по ионам кислорода, обращает на себя внимание не полное соответствия названия диссертации, особо выделяющего флюоритоподобные структуры из реально изученного значительно более

многочисленного круга объектов. В связи с этим возникают сомнения либо о технической недоработке на стадии оформления диссертации, либо о некой исключительной роли, которую диссертант приписывает структурным механизмам проводимости во флюоритоподобных ионных проводниках.

- 2) При обсуждении механизмов ион-кислородной проводимости и их соответствия законам Аррениуса и Фогеля-Таммана-Фулчера из обсуждения результатов по непонятной причине выпала большая группа соединений на основе слоистого перовскита ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (BIMEVOX) являющихся ближайшими аналогами подробно изученных в работе проводников на основе Bi_2WO_6 и Bi_2MoO_6 .
- 3) Требуется уточнения, в чем автор видит структурную причину изменения механизма проводимости от закона Аррениуса к закону Фогеля-Таммана-Фулчера, которое наблюдается при изменении температуры для соединений семейства $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и Bi_2O_3 .
- 4) Остается неясным, почему для стабилизации высокотемпературной кубической фазы Bi_2O_3 всегда недостаточно одного допанта, хотя эта фаза успешно стабилизируется при содопировании?
- 5) В допированных флюоритоподобных соединениях на основе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ обнаружены гигроскопические свойства, описанные в диссертации как способность к поглощению воды. Известно, что вода в большинстве поликристаллических веществ размещается в межкристаллитном пространстве. В новых полученных соединениях речь идет не о воде как веществе, а о молекулах воды, способных заселять структурные кислородные интерстиции. Насколько подробно изучались протон-проводящие свойства этих соединений?

Высказанные замечания и сделанные вопросы не затрагивают основных положений диссертации и не влияют на ее общую высокую оценку.

Диссертация Харитоновой Е.П. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным п.п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой

степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Имеются все основания полагать, что соискатель Харитонова Елена Петровна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент
доктор физико-математических наук, доцент, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов

Стефанович Сергей Юрьевич

11.09.2024

Контактные данные:

тел.: +7(495) 939-21-38; e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов тел.: +7(495) 939-21-38; e-mail: ;

Подпись профессора химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Стефановича С.Ю. удостоверяю: