

Отзыв

на автореферат диссертации 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.

В настоящее время поиск новых материалов, является одной из ключевых задач современной физики и химии твердого тела. Создание таких материалов актуально для поддержки критических технологий, связанных с энергетикой, экологией, микроэлектроникой. Одним из ключевых направлений поиска являются соединения с кислородной, протонной и смешанной проводимостью, что обусловлено перспективами их практического использования как материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Диссертационная работа Харитоновой Е.П. посвящена поиску и исследованию кислородпроводящих соединений среди соединений со структурой, близкой к структуре флюорита. Рассмотрены 4 семейства: Bi_2O_3 , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и фазы Ауривиллиуса. Всего в диссертационной работе было синтезировано и исследовано более 500 молибдатных и вольфраматных допированных соединений в 27 двойных и 10 тройных системах.

В работе получен ряд важных результатов:

- 1) Показано, что высокотемпературная кубическая кислородпроводящая фаза Bi_2O_3 может быть стабилизирована при комнатной температуре при содопировании оксида висмута крупными лантаноидами и молибденом.
- 2) Впервые обнаружено, что допированные неодимом и вольфрамом кубические образцы на основе Bi_2O_3 могут обладать гигроскопическими и протон-проводящими свойствами.

3) Показано, что соединения Bi_2O_3 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, обладая разной структурой, проявляют явное сходство в поведении полиморфизма и проводимости. Данный эффект является следствием существования большого числа собственных вакансий по кислороду в структуре.

4) Для слоистого вольфрамата висмута Bi_2WO_6 обнаружен нетипичный эффект исчезновения высокотемпературного реконструктивного фазового перехода при допировании и стабилизация низкотемпературных фаз в области повышенных температур.

Важным достоинством этой работы, выделяющим ее среди остальных, связанных с поиском эффективных материалов ТОТЭ, является параллельное исследование керамики и монокристаллов. В ряде случаев именно высокотемпературное исследование монокристаллов позволило автору объяснить механизм вакансионного и/или междоузельного переноса в оксидных керамиках аналогичного состава.

К несомненным достоинствам работы следует отнести обширный экспериментальный материал, комплексный подход к решению поставленных задач, согласованность результатов и выводов.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов диссертации обеспечивается использованием современных экспериментальных методов и подходов к синтезу и исследованию материалов. Результаты, представленные в диссертации, прошли апробацию на многочисленных международных конференциях и изложены в 38 статьях, опубликованных автором в рецензируемых научных изданиях.

К тексту автореферата имеются следующие замечания:

- 1) Рис.3. На этом рисунке показаны температурные зависимости проводимости различных твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y(\text{MeO}_3)_z$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$). Наиболее высокую проводимость ($0.2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$) демонстрирует образец $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.05}$ с кубической δ - структурой. В то же время на стр.17 сообщается о нестабильности этих твердых растворов в

определенном интервале температур, что приводит к падению проводимости. Например, это может быть связано с испарением MoO_3 из исследуемых твердых растворов при длительной выдержке. На мой взгляд, в автореферате следовало указать в каком именно температурном интервале происходят изменения, связанные с уменьшением проводимости данных образцов и, в частности, для наиболее высокопроводящего образца $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{MoO}_3)_{0.05}$. Отмечается, что с уменьшением концентрации Bi интервал нестабильности смещается в область высоких температур. Важно указать, какие это температуры, поскольку наличие фазовых переходов или разложения материала в интервале $600\text{-}800^\circ\text{C}$ является критичным для потенциального использования оксидных материалов в ТОТЭ.

- 2) Стр. 23. Здесь интересно, что легирование монокристаллов Bi_2WO_6 ниобием и сурьмой в подрешетку вольфрама приводит к исчезновению реконструктивного фазового перехода, типичного для чистого соединения. А что происходит при легировании танталом?

Очевидно, что соединения и твердые растворы, содержащие значительное количество висмута, отличаются присутствием различных фазовых или реконструктивных переходов при температурах ниже 900°C , и основной задачей экспериментатора, в связи с этим, является обнаружение условий, которые позволят в идеале избежать этих переходов, как, например, сместить в область температур выше 900°C .

- 3) Рис.8. В подписи к Рис.8 следует указать при какой температуре построен разрез тройной диаграммы.
- 4) Рис.10. Здесь разночтение текста с легендой на рисунке. В тексте $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_7\text{O}_{45}$, тогда как в легенде $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{45}$. Также следует пояснить через формульный состав связь твердого раствора $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_7\text{O}_{45}$ и базового соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

