

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

1. Актуальность выбранной темы

Соединения с высокой проводимостью по кислороду привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их практического применения в высокотемпературных топливных элементах, в газовых сенсорах, в качестве катализаторов и многих других приложениях. Некоторые кислородпроводящие сложные оксиды дополнительно являются также протонными проводниками, что расширяет область их практического использования. Несмотря на довольно большое число работ, посвященных кислородпроводящим соединениям, количество известных в настоящее время структур, допускающих возможность высокой кислородной проводимости невелико. Расширение класса анион-проводящих соединений, установление взаимосвязей между составом соединений, их структурой, полиморфизмом и физическими свойствами являются, без сомнения, актуальными задачами, как с фундаментальной научной, так и с практической точки зрения.

2. Краткая характеристика основного содержания диссертации

Диссертация Харитоновой Е.П. посвящена исследованию фазообразования, полиморфизма и электрофизических свойств кислородпроводящих редкоземельных молибдатов и вольфраматов, 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 ($\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$). Структура четырех упомянутых выше семейств предполагает разупорядоченность атомов кислорода и возможность существования анионного транспорта за счет анионных вакансий либо межузельных атомов. В работе синтезировано и исследовано более 500 молибдатных и вольфраматных допированных соединений в 27 двойных и 10 тройных системах. Ряд соединений был получен в виде монокристаллов. В результате работы были синтезированы новые кислородпроводящие соединения, изучены их основные физические характеристики, сделаны выводы, касающиеся фазообразования соединений, их полиморфизма и свойств.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 343 страницы. Он включает 310 страниц основного текста, 240 рисунков, 30 таблиц, 367 библиографических ссылок.

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулирована цель и поставлены задачи диссертационной работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость, предоставлены данные о публикациях и апробации работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных, касающихся фазообразования, структуры и основных физических свойств соединений, относящихся к четырем исследуемым семействам: Bi_2O_3 , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и фазам Ауривиллиуса.

Во второй главе описаны основные методы синтеза и исследования полученных в работе соединений. Образцы для исследований были получены в виде поликристаллической керамики (твердофазным синтезом) и монокристаллов (кристаллизация из раствора в расплаве). Для изучения

образцов использовался целый комплекс экспериментальных методов, включающих в себя рентгеновский фазовый анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрию, термомеханический анализ, импедансную спектроскопию и пр. Следует отметить большой объем экспериментальных данных, полученных и проанализированных в ходе диссертационного исследования.

В третьей главе рассмотрены соединения со структурой Bi_2O_3 в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ с крупными лантаноидами ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), молибденом и вольфрамом. Известно, что высокотемпературная фаза оксида висмута Bi_2O_3 обладает флюоритовой структурой и экстремально высокой проводимостью по кислороду порядка $1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $730 \text{ }^\circ\text{C}$, однако стабилизировать данную фазу при более низких температурах довольно сложно. В диссертационном исследовании было обнаружено, что стабилизация высокотемпературной кислородпроводящей фазы на основе Bi_2O_3 может быть достигнута при совместном замещении висмута крупными лантаноидами ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и молибденом. Следует отметить, что обнаруженные поля кристаллизации кубической фазы Bi_2O_3 в системах с молибденом и лантаноидами $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ превышают все известные по литературным данным поля, полученные для других примесей. Полученные кубические образцы проявляли высокую термическую стабильность и не деградировали при нагревании, что может быть интересно с точки зрения их дальнейшего практического применения. В диссертационной работе было также показано, что при переходе от молибдена к вольфраму наблюдается резкое уменьшение поля кристаллизации кубической фазы со структурой Bi_2O_3 , что может быть связано с различными способами вхождения этих катионов в структуру Bi_2O_3 . Помимо высокотемпературной кубической фазы в тройных системах

$\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ и $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ были также обнаружены тетрагональные, ромбоэдрические и моноклинные фазы на основе Vi_2O_3 , впервые детально изучены их полиморфные превращения и кислородная проводимость.

Четвертая глава посвящена поиску и исследованию соединений с высокой анионной проводимостью в семействе фаз Ауривиллиуса. Основное внимание уделено однослойным фазам Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 , их полиморфизму, свойствам и особенностям допирования. В работе впервые показано, что соединения Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 оказались подобными не только по своему строению, но и по числу наблюдающихся фаз и последовательности фазовых переходов, за исключением структуры высокотемпературной моноклинной фазы. Обнаружено, что наиболее высокотемпературный реконструктивный фазовый переход Vi_2WO_6 , который сопровождается разрушением структуры и препятствует применению данного материала, может исчезать при замещении вольфрама пятивалентными катионами Nb, Ta и Sb. Показано, что гетеровалентное допирование данными катионами приводит к образованию вакансий по кислороду в вольфрам-содержащем слое структуры, вследствие чего кислородная проводимость возрастает на 1 – 2 порядка и достигает значений порядка $0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при $800 \text{ }^\circ\text{C}$). Следует также отметить, что несмотря на сходство в строении третья однослойная кислородпроводящая фаза Ауривиллиуса, ванадат висмута $\text{Vi}_2\text{VO}_{5.5}$ не проявляет такого же полиморфизма как Vi_2WO_6 и Vi_2MoO_6 и не образует с этими соединениями широкого ряда твердых растворов. Вместе с тем обнаружены непрерывные твердые растворы в системах $\text{Vi}_2\text{VO}_{5.5} - \text{Vi}_2\text{GeO}_4$, в которых октаэдры VO_6 замещают тетраэдры GeO_4 .

Пятая глава посвящена исследованию фазообразования и проводимости соединений семейства $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ с кубической

флюоритоподобной структурой. Данные соединения на воздухе могут быть получены только для $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$. В диссертационной работе изучены особенности фазообразования беспримесных и допированных соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, исследованы их гигроскопические и проводящие свойства. Показано, что интересной особенностью структуры данных соединений является возможность взаимного замещения неодима и молибдена (антиструктурных дефектов), вследствие чего реальный состав соединений может меняться по формуле $(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x(\text{MoO}_3)_{1-x}$, где $x = 0.43 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Nd}$, и $x = 0.45 - 0.47$ для $\text{Ln} = \text{Pr}$. Составу $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ соответствует идеальная бездефектная элементарная ячейка. В отличие от соединений, исследованных в предыдущих главах, соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ не испытывают фазовых переходов и демонстрируют интерстиционный тип проводимости, при котором кислород перемещается не по вакансиям, а по полостям структуры. Обнаружено, что допирование соединений гетеровалентными примесями приводит к высвобождению кислорода из межузельных полостей структуры, что обуславливает уменьшение кислородной проводимости на порядок величины. Пустые интерстиции структуры могут быть заполнены водой, что обуславливает появление гигроскопических свойств у допированных соединений со структурой $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, тогда как беспримесные соединения не проявляют гигроскопических свойств.

В шестой главе диссертационной работы были исследованы фазообразование, полиморфизм и свойства кислородпроводящих соединений семейства $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Важным результатом работы является расширение класса соединений со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и обнаружение широких областей твердых растворов в тройных системах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 - \text{Ln}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). В данных системах с неодимом и вольфрамом получены соединения со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, не содержащие лантан, что

ранее считалось невозможным. Структура $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ характеризуется большой степенью разупорядочения кислорода и наличием большого числа собственных кислородных вакансий, что роднит ее со структурой оксида висмута, Bi_2O_3 , соединения на основе которого были исследованы в главе 3. В диссертационной работе показано, что полиморфизм и кислородная проводимость допированных соединений в семействах Bi_2O_3 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ демонстрируют похожее поведение. Также как и у Bi_2O_3 , высокую кислородную проводимость имеет только высокотемпературная кубическая фаза и допирование $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ примесями приводит к стабилизации кубической фазы при комнатной температуре. Однако эта кубическая фаза (β_1 - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) отличается от высокотемпературной кубической фазы (β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) по структуре и механизму проводимости. При нагреве и охлаждении стабилизированных кубических образцов в них происходит обратимый фазовый переход 1 рода $\beta_1 \leftrightarrow \beta$, что обнаружено в данной работе впервые.

В заключении представлены основные результаты, сделаны общие выводы по работе.

3. Степень обоснованности и новизны научных положений и выводов

Полученные в диссертации результаты являются новыми и оригинальными. Достоверность и воспроизводимость полученных результатов обусловлена исследованием большого количества синтезированных образцов, многие из которых объединены в серии, вследствие чего удалось проследить динамику изменения свойств соединений при последовательном изменении состава и структурных параметров. Исследование полученных в работе материалов проводилось с использованием широкого комплекса современных экспериментальных методов. Взаимная согласованность и воспроизводимость результатов,

полученных разными методами, обеспечивает высокую степень их достоверности.

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.

Вместе с тем к диссертационной работе имеются некоторые вопросы и замечания:

1) При рассмотрении тройных систем с висмутом было отмечено существенное изменение полей кристаллизации и симметрии фаз при переходе от молибден-содержащих систем к вольфрам-содержащим. Почему в молибден-содержащих системах наблюдаются преимущественно кубические и тетрагональные фазы, тогда как для вольфрам-содержащих соединений более характерна моноклинная симметрия? С чем может быть связано такое различие ?

2) Почему допирование вольфрамата висмута Bi_2WO_6 пятивалентными катионами Nb, Ta и Sb приводит к исчезновению высокотемпературного реконструктивного фазового перехода. Существуют ли другие примеси, способствующие этому эффекту?

Имеющиеся замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Общее заключение. Диссертация Харитоновой Е.П. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получены

новые, важные с научной точки зрения, результаты, касающиеся фазообразования, полиморфизма и электрофизических свойств четырех перспективных семейств кристаллических соединений со структурой, близкой к флюоритовой. 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 квартала. Результаты диссертационного исследования были апробированы более чем на 70 международных и российских конференциях. Опубликованные работы и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация Харитоновой Е.П. на соискание ученой степени доктора наук, а также количество и уровень публикаций по теме диссертационной работы в рецензируемых изданиях, в полной мере удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. 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.

Таким образом, соискатель Харитонova Елена Петровна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института кристаллографии им. А.В.Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллография и фотоника» НИЦ Курчатовский институт,

Клечковская Вера Всеволодовна

подпись

02.09.2024

Контактные данные:

тел.: +7(499)135-35-00; e-mail: klechvv@crys.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.18 - Кристаллография, физика кристаллов

Адрес места работы: 119333, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 59, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллография и фотоника» НИЦ Курчатовский институт, тел.: +7(499)135-35-00; e-mail: klechvv@crys.ras.ru

Подпись главного научного сотрудник Института кристаллографии им. А.В.Шубникова Курчатовского комплекса «Кристаллография и фотоника» НИЦ Курчатовский институт Клечковской В.В. удостоверяю: