

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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

Поиск новых кислородпроводящих оксидных соединений представляет высокую важность для решения ряда задач, связанных с энергетикой и экологией. Это обусловлено тем, что такие оксиды могут быть использованы в качестве функциональных материалов (электролитов) для твердооксидных топливных элементов, электролизеров или твердотельных газовых датчиков. Среди кислородионных соединений наибольшую известность получили материалы со структурой типа флюорита (например, стабилизированный ZrO_2 , допированный CeO_2) или перовскита (например, допированные галлаты лантана, а также цераты/цирконаты щелочноземельных элементов), которые к настоящему времени достаточно глубоко изучены. Однако исследовательские изыскания не ограничиваются упомянутыми системами, и значительный интерес ученых в настоящее время сосредоточен на поиск альтернативных систем, в которых возможно формирование высокой ионной проводимости вследствие создания примесной и/или структурной разупорядоченности соединений. Как раз, таким молибден-, вольфрам- и висмут-содержащим объектам и посвящена настоящая диссертационная работа. Стоит отметить, что подобные слоистые соединения, как правило, характеризуются сложными структурными трансформациями, которые еще более усложняются путем допирования исходных оксидов изовалентными или гетеровалентными элементами. В этой связи основной фокус диссертации направлен на решение этой непростой задачи.

При ознакомлении с диссертационной работой необходимо подчеркнуть ее комплексность, как с точки зрения объектов исследований, так и подходов к изучению структурных, физико-химических и транспортных характеристик материалов. Так, диссертантом проведен синтез и изучены особенности фазообразования соединений, относящихся к более чем 10 различным классам (двойные системы, тройные системы, твердые растворы). Для каждого класса проведено глубокое изучение фазового состава и кристаллической структуры соединений в зависимости от изменения концентраций компонентов (или вводимых допантов). Причем варьирование концентраций проведено с достаточно высокой дискретностью; это заслуживает особого уважения с точки зрения получения огромного массива экспериментальных результатов и их кропотливой обработки.

Необходимо отметить, что результаты исследований прошли широкую апробацию на научных мероприятиях различного уровня, а также оформлены в виде 38 статей, опубликованных в высокорейтинговых журналах.

При ознакомлении с авторефератом диссертационной работы и самой диссертацией возникли следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 3.3 диссертационной работы отмечается, что керамические образцы $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{MoO}_3)_z$ характеризуются ТКЛР около $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3.57 и обсуждение к нему). С чем могут быть связаны столь высокие значения, ведь ТКЛР керамики на основе ZrO_2 или CeO_2 (структура флюорита) намного ниже? Была ли использована дилатометрия для других изученных соединений?
2. При обсуждении рис. 3 в автореферате указывается “Наивысшие значения объемной проводимости ... были получены для кубических образцов...”. Непонятно, какая все-таки проводимость приведена на этом рисунке: общая или объемная?
3. Динамика изменения электропроводности керамических материалов каждого конкретного класса обсуждается лишь с точки зрения варьирования химического состава. Однако любое такое изменение также оказывает влияние на микроструктурные параметры образцов, включая их относительную плотность и размеры зерен. К сожалению, в диссертации отсутствуют микрофотографии поверхности керамики, а относительная плотность упоминается лишь для ограниченного круга объектов: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nd}_2\text{O}_3)_y(\text{WO}_3)_z$ (стр. 94), а также $9\text{Pr}_2\text{O}_3:11\text{MoO}_3$, $3\text{Nd}_2\text{O}_3:4\text{MoO}$ и $5\text{Nd}_2\text{O}_3:6\text{MoO}$ (стр. 237). Отсутствующая информация была бы полезна для более глубокого раскрытия возможных взаимосвязей в ряду “состав – структура – микроструктура – проводимость”.
4. Практически все результаты, касающиеся структуры фаз, представлены для комнатной температуры, тогда как оценка фазовых переходов при более высоких температурах проведена на основе косвенного признака – тепловых эффектов на ДСК кривых. Был ли использован высокотемпературный РФА для подтверждения сделанных заключений?

Перечисленные вопросы и замечания не снижают достоинство рассматриваемой работы и не оказывают влияние на корректность сформулированных выводов. Можно констатировать, что рассматриваемая диссертационная работа представляет собой крупное научно-исследовательское достижение в области получения новых кислородпроводящих фаз с флюорито-подобной структурой, а также исследования их транспортных характеристик. По своей актуальности, новизне, целостности и значимости диссертационная работа удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени

М.В. Ломоносова, а ее автор, Харитоновна Елена Петровна, бесспорно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Доктор химических наук,
заведующий лабораторией
электрохимических устройств на
твердооксидных протонных электролитах

Медведев Дмитрий Андреевич
18.08.2024

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
керамики

Тарасова Наталья Александровна
18.08.2024

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии
наук (ИВТЭ УрО РАН)

Почтовый адрес: 620066, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Тел.: +7 (343) 374-50-89

E-mail: info@ihte.uran.ru

E-mails: dmitrymedv@mail.ru (Д.А. Медведев), natalia.tarasova@urfu.ru (Н.А. Тарасова)

Подписи Медведева Д.А. и Т.
заверяю, Ученый секретарь И.

Кодинцева Анна Олеговна