

ОТЗЫВ

официального оппонента, Гоффмана Владимира Георгиевича, на диссертационную работу Пестеревой Натальи Николаевны «Процессы переноса вдоль границы раздела фаз $\text{MeWO}_4|\text{WO}_3$ и физико-химические свойства композитов $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Н.Н. Пестеревой посвящена изучению процессов электро- и массопереноса в гетерогенных системах типа оксид вольфрама - вольфрамат щелочного металла, в том числе электроповерхностный перенос оксида вольфрама вдоль межзеренных границ вольфраматов щелочноземельных металлов. Композиционные твёрдые электролиты типа «оксидный диэлектрик - оксидный полупроводник», обнаруженные ранее в системах типа $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), представляют собой новый класс перспективных ионных проводников. Настоящая работа посвящена детальному изучению физико-химических процессов переноса заряда и массы на границе раздела фаз $\text{MeWO}_4 | \text{WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с целью выяснения природы межфазных процессов, обуславливающих необычные свойства, такие, как возникновение высокой ионной проводимости в смеси диэлектрика и полупроводника.

Актуальность темы диссертационной работы заключается в выяснении причин движущих сил и механизма ионной проводимости в гетерогенных системах $\text{MeWO}_4\text{-WO}_3$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), которые остаются до конца не выясненными. Не изучены механизмы образования дефектов на границе раздела оксидных фаз, а также эффекты, связанные с диффузией одного компонента по поверхности и межзеренным границам другой фазы. Особый интерес вызывают вопросы, связанные с влиянием внешнего электрического поля на перенос ионов в гетерогенных системах. В связи с вышесказанным, актуальность диссертационной работы не вызывает сомнения.

Научная новизна результатов диссертационной работы заключается в том, что соискателем впервые экспериментально получены и систематизированы данные о

влиянии природы двухзарядного катиона в вольфраматах щелочноземельных металлов на поверхностное распространение оксида вольфрама по границам зерен. Установлен факт необычно высокой подвижности большеразмерных вольфрамат-анионов, и впервые сделана попытка интерпретации природы явлений, происходящих на границе раздела вольфрамат щелочноземельного металла / оксид вольфрама в электрическом поле.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе, состоит в том, что предложен новый подход к получению композиционных материалов с высокой ионной проводимостью под воздействием электрического поля. Этот метод может оказаться также перспективным для изготовления электрохромных покрытий с обратимыми изменениями цвета и светопропускания, управляемыми пропусканием тока различной плотности и полярности.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Н.Н. Пестеревой, выполненная в ФГАОУВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, изложена на 105 страницах, включая 45 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы из 82 наименований. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трех глав с изложением результатов и обсуждения проведенных исследований, каждая из которых завершается выводами, работа завершается заключением и списком литературы.

Во введении к диссертационной работе приведены важнейшие сведения об исследуемых соединениях и материалах, их применению, а также введены понятия «твердофазного растекания», «электроповерхностного переноса» и «метакомпозитного эффекта». Там же обозначены цели и задачи, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована апробация работы в виде количества опубликованных научных статей и докладов на научных конференциях, показан личный вклад диссертанта в проведении исследований, подготовке и оформлению публикаций.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор. Рассмотрены основные физико-химические свойства оксида вольфрама и вольфраматов щелочноземельных металлов, реакционные и транспортные процессы в этих материалах и при их непосредственном контакте как в отсутствии,

так и при наложении электрического поля. Данный раздел заканчивается постановкой задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию методических аспектов синтеза исследуемых материалов, их аттестации и проведения экспериментов для изучения электрофизических и электрохимических свойств, как самих материалов, так и электрохимических цепей с ними. Физико-химические свойства исследуемых материалов и продуктов их взаимодействия аттестованы при помощи современных методов. Это, а также то, что в исследованиях использовались прямые надежные методы электрофизического и электрохимического эксперимента, позволяет полностью доверять результатам, полученным в работе.

В **третьей главе** представлены результаты изучения транспортных характеристик оксида вольфрама, вольфраматов щелочноземельных металлов и композитных материалов, полученных спеканием компактированных смесей их порошков. Показано, что оксид вольфрама является полупроводником n-типа, а вольфраматы щелочноземельных металлов – диэлектриками с очень малой проводимостью ионного характера. В отличие от чистых индивидуальных компонентов, композиты, полученные смешением этих фаз, обладают свойствами, заметно отличающимися от свойств обеих исходных фаз, в связи с чем такие системы соискатель называет «метакompозитами». Необычные свойства «метакompозитов» обусловлены неавтономными фазами, образующимися на границах раздела исходных фаз, которые не существуют в самостоятельном виде.

Четвертая глава посвящена изучению природы носителей тока в вольфраматах щелочноземельных металлов методом Тубандта и их обсуждению. На основании изменения массы контактирующих брикетов вольфраматов при прохождении через них электрического тока выявлен значительный вклад вольфрамат-ионов в электроперенос. Об этом же свидетельствует то, что на поверхности брикетов вольфраматов, контактирующих с отрицательным платиновым электродом, обнаружено образование фаз, обогащенных щелочноземельным металлом. Предложены гипотетические механизмы транспорта вольфрамат-ионов. Выводы о природе носителей тока в вольфраматах щелочноземельных металлов и чисел их переноса достаточно аргументированы.

В **пятой главе** прямыми экспериментами показано, что электроперенос оксида

вольфрама на внутреннюю поверхность вольфраматов щелочноземельных металлов происходит, в основном, путем «электроповерхностного» перемещения «неавтономной» «метакомпозитной» фазы по границам зерен вольфраматов. Следует отметить выявленный в работе обратимый характер электроповерхностного переноса через границу раздела вольфраматов с оксидом вольфрама, что убедительно показано экспериментами со сменой полярности протекающего тока.

В заключении приводятся пять выводов по результатам диссертационной работы, где в сжатом виде сформулированы основные новые фактические данные и их интерпретация.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Объем автореферата несколько завышен. Ссылки на источники в автореферат включать не следует, они уже включены в диссертационной работе. Объем автореферата желательно ограничивать 16 страницами.

2. Весьма краткий литературный обзор (14 страниц). Список цитированной литературы ограничивается 82 источниками из них 8 собственные работы. Причем источники не последних лет. В ScienceDirect, например, только по CaWO_4 сотни публикаций.

3. Из рисунка 3.1г непонятно, как определялась общая проводимость. Вывод о влиянии проводимости объема зерен и поверхностного слоя должен быть обоснован.

4. На всех графиках, представленных в работе, не проставлены погрешности измерений.

5. На стр.67 отмечается отсутствие изменения массы брикета при электролизе и делается вывод о сублимации WO_3 . Может ли отсутствие изменения массы брикета быть следствием электронного тока?

Несмотря на возникшие при ознакомлении с диссертационной работой вопросы, замечания, следует отметить общее благоприятное впечатление о представленном материале и результатах работы. Результаты, полученные различными методами, взаимно дополняют друг друга. Автореферат полностью отражает содержание.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к получению и анализу полученных данных,

