

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Балдина Егора Дмитриевича на тему: «Структура, полиморфизм и проводимость вольфраматов редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 — физическая химия

Актуальность диссертации. Стремительное развитие технологий в области энергетики, электроники, транспорта и т.д. ставит задачи создания новых функциональных материалов и формирования приемов целенаправленной модификации их эксплуатационных характеристик. Своевременные ответы на эти требования могут быть сформированы лишь на основе понимания механизмов влияния состава, условий синтеза и структуры на свойства материалов. Диссертационная работа Балдина Егора Дмитриевича посвящена установлению взаимосвязей между составом, кристаллической структурой, условиями синтеза и электропроводностью в рядах вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 для выявления факторов и закономерностей, определяющих их транспортные свойства. Исследование имеет фундаментальное значение для физической химии и прикладное значение для разработки новых материалов с повышенной функциональной эффективностью, поэтому является актуальным и практически значимым.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 147 страницах и содержит 64 рисунка, 11 таблиц, 159 наименований в списке литературы.

В первой главе, представляющей литературный обзор, проведен анализ современного состояния исследований вольфраматов редкоземельных элементов. На основе проведенного анализа автор обосновывает выбор объектов исследования, определяет цель и задачи работы.

Во второй главе описаны методики синтеза исследуемых материалов с использованием механической активации, а также экспериментальные методы исследования их структуры, термических свойств и электропроводности.

В третьей главе описаны результаты исследований структуры и электропроводности вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Установлена монотонная зависимость параметров a , b и c моноклинной элементарной ячейки $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ от ионного радиуса Ln^{3+} . У соединений $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, и $\text{Gd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, обнаружена широкая область ионной проводимости и доминирующая проводимость n - типа при $p\text{O}_2 < 10^{-15}$ атм, вызванная восстановлением вольфрама. Скачкообразный рост проводимости у оксидов с Er , Tm , Yb при снижении $p\text{O}_2$ около 10^{-5} атм автор объясняет смещением порога восстановления.

В четвертой главе представлены результаты замещения неодима в $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ на лантан, кальций и литий с целью повышения ионной проводимости. Установлено, что введение лантана сопровождается формированием примесных фаз со смешанным ионным (O^{2-} , H^+) и дырочным (h^+) переносом заряда; замещение на кальций формирует твердый раствор $(\text{Nd}_{14-x}\text{Ca}_x)\text{W}_4\text{O}_{33-\delta}$, но снижает проводимость по причине связывания кислородных вакансий в ассоциаты; литий не образует твердого раствора с $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$.

В пятой главе рассмотрено фазообразование и полиморфизм Ln_2WO_6 . Использование механической активации и термического анализа позволило установить последовательность фазовых превращений и определить условия формирования различных структурных модификаций оксидов, в том числе метастабильных. Показано, что аморфизация исходных оксидов является важным условием для получения полного ряда полиморфных модификаций ($\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \text{m}$).

Шестая глава посвящена изучению электропроводности вольфраматов Ln_2WO_6 . Автор анализирует влияние редкоземельного катиона и кристаллической структуры оксида на механизмы переноса заряда. Показано, что электропроводность оксидов может включать кислородный, протонный, электронный и дырочный вклады, соотношение которых в значительной мере зависит от кристаллической модификации.

В заключительной части диссертационной работы представлены основные результаты и выводы.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций. Положения и выводы, сформулированные автором в диссертации, базируются на репрезентативном объеме экспериментальных данных. Использование комплекса методов (порошковая рентгеновская дифракция, в том числе с использованием синхротронного излучения, спектроскопия комбинационного рассеяния, термический анализ методами ТГ и ДСК, измерение электропроводности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, импедансная спектроскопия) обеспечивает высокую степень обоснованности выводов. Выводы о влиянии размера редкоземельного катиона на структуру и транспортные свойства обоснованы данными рентгеноструктурного анализа и результатами измерений электропроводности, соответственно. Выбор приемов повышения характеристик ионного транспорта логично вытекает из полученных зависимостей проводимости от радиуса катиона Ln^{3+} , основывается на использовании стандартных методов изовалентного и акцепторного допирования и согласуется с принципами физической химии и термодинамики дефектов.

Значимость полученных результатов. К важным результатам работы, имеющим значение для науки и практического использования, следует отнести следующие:

1) Разработаны режимы механической активации, позволяющие получать плотную керамику $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) в результате однократного отжига, а также синтезировать метастабильные полиморфные модификации $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$, которые невозможно получить обычным твердофазным синтезом.

2) Установлено, что вольфраматы $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ имеют моноклинную структуру (пр. гр. $I2/m$, №12), производную от флюорита. Обнаружена линейная зависимость параметров структуры этих вольфраматов от ионного радиуса Ln^{3+} .

3) Систематизирована зависимость энергии активации E_a и проводимости оксидов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в различных газовых средах от ионного радиуса Ln^{3+} .

4) Установлено, что последовательность полиморфных переходов в Ln_2WO_6 определяется размером катиона.

Достоверность и новизна полученных результатов. Достоверность представленных в диссертации результатов обеспечивается использованием современного научного оборудования и стандартных исследовательских методик, воспроизводимостью полученных результатов разными методами и их сопоставлением с литературными данными. Публикация результатов диссертационного исследования в рецензируемых научных журналах, индексируемых в российских (RCSI и РИНЦ) и международных (Scopus и Web of Science) базах данных также служит подтверждением их надежности.

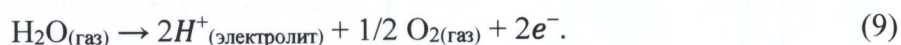
Впервые проведено систематическое исследование электропроводности для ряда $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Установлено, что кислород-ионная проводимость доминирует в широком интервале $p\text{O}_2$ и снижается с уменьшением радиуса Ln^{3+} . В восстановительной среде, доминирует вклад электронной проводимости, которая появляется по причине восстановления вольфрама и возрастает с уменьшением радиуса Ln^{3+} .

Впервые установлено, что кристаллическая структура $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ для $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ достаточно полно и точно описывается в моноклинной симметрии, (пр. гр. $I2/m$, №12). Показана линейная зависимость параметров решетки от ионного радиуса Ln^{3+} .

Впервые получены в виде керамик и охарактеризованы полиморфные модификации Ln_2WO_6 ($\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$). Для $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ выявлено влияние ионного радиуса на электропроводность моноклинной модификации $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$.

Замечания и рекомендации. К диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1) На стр. 13 автор пишет: «На катоде вода электрохимически расщепляется:



Протоны проходят через электролит и восстанавливаются на аноде до молекулярного водорода (реакция выделения водорода):



Реакции написаны правильно, но вода расщепляется на аноде, а протоны восстанавливаются на катоде.

2) На стр. 39 автор описывает режим механической активации (МА): «В данном случае время помола составило 24 часа при соотношении массы порошка к массе шаров 1:100».

Для МА в работе использовались стальные шары. Оценивал ли автор степень загрязнения синтезируемых оксидов железом, принимая во внимание подобный режим МА?

3) На стр. 54 автор пишет: «Изменение параметров элементарной ячейки подчиняется правилу Вегарда (см. рисунок 19), т.е. наблюдается строгая линейная зависимость между параметрами и ионным радиусом Ln^{3+} ».

Правило Вегарда предполагает линейную зависимость между свойствами кристаллической решётки сплава (твёрдого раствора) и концентрацией отдельных его элементов, а не их радиусом.

4) На стр. 57 автор указывает: «...образец $\text{Sm}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, синтезированный при 1600 °С в течение 3 часов, демонстрировал интенсивную люминесценцию, которая делала невозможной регистрацию рамановского спектра. В то же время для образца, полученного при 1500 °С с выдержкой 4 часа, фоновое свечение было незначительным, что позволило получить рамановский спектр удовлетворительного качества.»

Каков механизм влияния температуры синтеза на интенсивность люминесценции?

5) На стр. 69 автор пишет: «Для $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ также характерен рост электропроводности в области относительно высоких $p\text{O}_2$ (около 10^{-1} атм). Это может быть связано с появлением дырочной компоненты, обусловленной заполнением кислородных вакансий из газовой фазы, что описывается реакцией (15)».

Каков механизм образования кислородных вакансий в $\text{Dy}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в области относительно высоких $p\text{O}_2$? Чем обеспечивается электронейтральность оксида при появлении вакансий?

6) Скачкообразное увеличение электропроводности $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (см. стр. 70.) составов с Er, Tm, Yb в области $\log(p\text{O}_2) \sim -5$ вряд ли можно связать с восстановлением вольфрама необходимым для появления электронных носителей заряда. Эффект может быть связан со

структурными изменениями оксидов, приводящими к увеличению ионной проводимости. Не рассматривал ли автор такую версию?

7) На стр. 78 автор пишет: «При температуре около 700 °С наблюдается изменение наклона, соответствующее увеличению энергии активации с 1,00 эВ до 1,43 эВ в сухой атмосфере и с 0,84 эВ до 1,37 эВ во влажной. Такой скачок энергии активации свидетельствует о смене доминирующего механизма проводимости с ионного на дырочный. Данный переход можно объяснить заполнением кислородных вакансий кислородом из газовой фазы в соответствии с уравнением (15)».

Повышение температуры оксида может способствовать образованию кислородных вакансий, но не их заполнению.

8) На стр. 66, 78, 79, 80, 81 автор для объяснения изменений ионной проводимости оперирует понятием свободного объема кристаллической решетки, однако нигде не приводит величину этой характеристики. Объем элементарной ячейки и ее свободный объем не всегда изменяются симбатно при изменении катионного состава оксида.

Также имеются замечания по оформлению:

9) Стр. 12, рисунок 1. Направление тока в протон-проводящих ячейках указано неправильно.

10) Стр. 66: «Рисунок 29 – Зависимость энергии активации E_a и проводимости σ при 700 °С от ионного радиуса РЗЭ RVII 3+, входящего в состав $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, в различных газовых средах»

На рисунке приведены зависимости от ионного радиуса РЗЭ RVIII 3+.

11) Стр. 75: Названия колонок в Таблице 5 не соответствуют их содержанию.

Данные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Диссертация оформлена надлежащим образом, написана в научном стиле, материал изложен последовательно, логично и аргументированно. Автореферат хорошо отражает содержание диссертации. По результатам выполненных исследований опубликовано пять статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, содержание которых представлено в диссертации и автореферате.

Диссертационная работа Балдина Е.Д. соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных

постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработаны условия синтеза однофазных вольфрамсодержащих оксидов с использованием высокоэнергетической механической активации, проведён анализ их структуры и определены их транспортные свойства. Полученные автором результаты вносят существенный вклад в понимание природы вольфрамов редкоземельных элементов. Автор диссертации Балдин Егор Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,
главный научный сотрудник, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого
тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)



Патракеев Михаил Валентинович

Подпись г.н.с., д.х.н. Патракеева М.В. заверяю.

Ученый секретарь ИФТТ РАН, к.ф.-м.н.



Терещенко Алексей Николаевич

17 сентября 2026 года

Адрес: г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д. 2.

Тел.: +7(496) 52 2-37-83

e-mail: patrakeev@issp.ac.ru