

ОТЗЫВ

на автореферат 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 », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Диссертационная работа Балдина Егора Дмитриевича посвящена изучению условий синтеза фазово-чистых вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 с использованием высокоэнергетической механической активации исходных оксидов, исследованию их строения и электропроводности. Тема и объекты исследования безусловно актуальны для современного материаловедения в плане разработки научных основ создания материалов для энергоэффективных устройств нового поколения, выявления общих закономерностей и факторов, определяющих транспортные свойства материалов.

В качестве основных результатов работы можно выделить следующие заключения.

- Установлено, что механическая активация позволяет получать плотную керамику $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в результате однократного отжига и является ключевым фактором синтеза метастабильных полиморфных модификаций $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$.
- Кристаллическая структура $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ описывается производной от флюорита моноклинной моделью (пр. гр. $I2/m$). Последовательность полиморфных переходов в Ln_2WO_6 определяется размером катиона.
- Установлена природа проводимости $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в окислительных условиях (кислородионная) и возрастание вклада электронной проводимости n-типа в восстановительной среде. Для моноклинных Ln_2WO_6 доминирующий механизм переноса заряда изменяется от кислородионного к дырочному.

При прочтении диссертационной работы обращает на себя внимание большой объем качественно выполненного и хорошо представленного экспериментального материала. Полученные результаты достоверны, выводы — логичны и убедительны. Диссертация и автореферат диссертации хорошо структурированы и иллюстрированы. Материал в автореферате изложен профессионально, однако, довольно обобщенно. Имеются вопросы и некоторые замечания:

1. В соответствии с текстом автореферата синтез двух типов исследуемых соединений выполнялся из порошков, активированных в разных мельницах. Почему $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ получали с использованием для механоактивации только мельницы SPEX 8000M (стр.7 автореф., гл.3)? Не

указано время «однократного отжига в интервале температур 1450-1600°C», на рис. 1 не указаны условия синтеза (температура и время отжига) соединений.

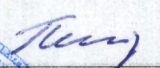
2. Если во флюоритоподобной структуре (рис.2) атомы редкоземельных элементов и вольфрама занимают одинаковые кристаллографические позиции, появляется вопрос, являются ли соединения $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ строго стехиометрическими или возможны некоторые отклонения в соотношении атомов Ln и W при сохранении структуры?

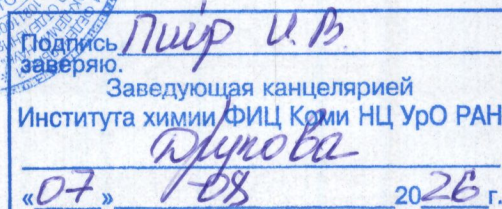
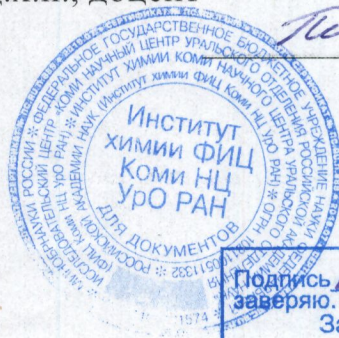
3. Как результаты КР спектроскопии подтверждают изоструктурность соединений $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, «различия между полиморфами Sm_2WO_6 в дальнем и в ближнем порядке (стр. 18)? Насколько необходимо подтверждение изоструктурности при наличии результатов рентгеноструктурного анализа образцов?

4. Какие исследования были выполнены с использованием импедансной спектроскопии?

Приведенные замечания не снижают высокую оценку работы. Считаю, что работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации Балдин Егор Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Главный научный сотрудник
лаборатории керамического
материаловедения Института химии
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, д.х.н., доцент
Пийр Ирина Вадимовна

 И.В.Пийр



Адрес: 167000 Сыктывкар,
ул. Первомайская, д. 48;
тел: (8212) 21-99-21;
e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru