

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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.

Известно, что вольфраматы редкоземельных элементов перспективны для применения в качестве электролитов и электродов в среднетемпературных твердооксидных элементах и электролизерах, мембранах для селективного выделения водорода и газовых сенсорах. Однако, в связи с разнообразием их химического состава и структуры оптимальные материалы и условия синтеза до сих пор остаются дискуссионными, что ограничивает их использование на практике. 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 общих закономерностей и факторов, определяющих их транспортные свойства и стабильность.

В работе изучено влияние типа широкого ряда редкоземельных элементов (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), отношения Ln/W , процедур синтеза с использованием механической активации смеси твердых реагентов и условий спекания и отжига на фазовый состав, структурные характеристики и транспортные свойства полученных сложных оксидов. С использованием современных методов исследования поставленные задачи успешно решены и материалы детально охарактеризованы. В фундаментальном плане выявленные систематические зависимости электропроводности от ионного радиуса катиона и внешних условий расширяют понимание механизмов переноса заряда в оксидах со структурой, родственной флюориту. Установленные зависимости создают научную основу для целенаправленного поиска и дизайна новых кислород-ионных и смешанных проводников для водородной энергетики.

В качестве основных результатов работы можно выделить следующие:

1. Разработаны и оптимизированы условия синтеза фазово-чистых вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$) и различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy}$) с использованием высокоэнергетической механической активации исходных оксидов, что невозможно при обычном твердофазном синтезе.
2. Проведен комплексный структурный анализ синтезированных соединений методами РФА (включая синхротронное излучение), сканирующей электронной микроскопией и КР- спектроскопией. Показано, что кристаллическая структура $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ описывается

моноклинной моделью структуры флюорита, параметры которой линейно зависят от ионного радиуса Ln^{3+} . Детально исследованы условия синтеза и термообработки, приводящие к образованию разнообразных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 .

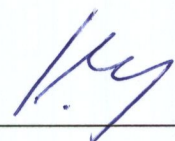
3. С использованием четырехзондового метода на постоянном токе и импедансной спектроскопии изучена электропроводность полученных образцов в широком температурном интервале и в различных газовых средах. Установлено, что в окислительных условиях проводимость $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ имеет кислород-ионную природу и снижается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} , а в восстановительной среде возрастает вклад электронной проводимости n-типа. Для моноклинных образцов Ln_2WO_6 с уменьшением радиуса Ln^{3+} проводимость снижается, а доминирующий механизм переноса изменяется от кислород-ионного к дырочному, при этом у низкотемпературных полиморфов значения проводимости выше, чем у соответствующих моноклинных аналогов.

Автореферат диссертации хорошо иллюстрирован и изложен грамотным и логичным языком, замечаний нет. Высокое качество результатов подтверждается их публикациями в международных журналах высокого уровня, включая *International Journal of Hydrogen Energy* и *Ceramics International*, а также докладами на международных конференциях.

Нет сомнения, что полученные результаты будут использованы на практике для создания оптимизированных материалов на основе допированных вольфрамов для мембран с высокой и селективной проницаемостью по водороду, среднетемпературных твердооксидных топливных элементов и электролизеров, а также сенсоров.

Считаю, что автореферат 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 отдела
гетерогенного катализа ФГБУН ФИЦ Институт катализа СО РАН
им. Г.К. Борескова
д.х.н., профессор


В.А. Садыков

09.07.2026

Подпись г.н.с. Садыков В.А. удостоверяю:



Адрес: 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

Тел.: +7(383)330-8763

E-mail: sadykov@catalysis.ru