

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям

НИТУ МИСИС,

доктор технических наук, профессор

М.Р. Филонов

«09» 09 2026 г.



Отзыв ведущей организации на диссертацию

БАЛДИНА Егора Дмитриевича

«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.

Разработка и исследование сложных оксидных материалов с высокой кислород-ионной и протонной проводимостью для устройств водородной энергетики, твердооксидных топливных элементов, электролизеров и высокотемпературных газовых сенсоров сегодня является актуальным направлением научных исследований и разработок. Вольфраматы редкоземельных элементов рассматриваются в качестве перспективных функциональных сред для электрохимических устройств нового поколения. Практическое внедрение таких материалов позволяет повысить эффективность преобразования энергии и снизить рабочие температуры электрохимических ячеек. Одним из главных преимуществ данных сложных оксидов является сочетание высокой термической и химической стабильности с широкими возможностями направленной модификации их структуры и транспортных свойств.

В работе Балдина Е.Д. закономерности фазообразования, кристаллическое строение и транспортные свойства вольфраматов РЗЭ $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 исследовались с использованием метода высокоэнергетической механической активации в сочетании с последующей термической обработкой. Были детально исследованы процессы кристаллизации, полиморфные превращения и особенности электропроводности в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Для прецизионного анализа структуры и механизмов проводимости применялись физико-химические методы, включающие полнопрофильный анализ рентгеновских данных (метод Ритвельда), спектроскопию комбинационного рассеяния света, растровую электронную микроскопию и импедансную

спектроскопию. Это обеспечило высокую надежность и достоверность полученных результатов и определило их научную новизну.

В этой связи, в частности, можно выделить следующее:

1. Выявлены систематические закономерности фазообразования и кристаллизации вольфраматов РЗЭ состава $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , определены оптимальные условия их получения с применением высокоэнергетической механической активации и оценены параметры кристаллической структуры образующихся фаз.

2. Установлен единый структурный тип для семейства вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ на основе моноклинной искаженной решетки флюоритоподобного типа, а также впервые продемонстрирована принципиальная возможность целенаправленного получения и стабилизации кинетически затрудненных метастабильных полиморфов в ряду состава Ln_2WO_6 .

3. Проведено комплексное исследование электрофизических свойств и определены механизмы проводимости в зависимости от температуры и состава газовой среды. Установлено, что в окислительной атмосфере в $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ преобладает кислород-ионный транспорт, тогда как в восстановительных условиях доминирует электронная составляющая, причем величина проводимости зависит от размера редкоземельного элемента, входящего в состав. В моноклинных Ln_2WO_6 с уменьшением радиуса происходит падение проводимости, а основные носители заряда меняются с ионов кислорода на дырки.

Полученные результаты представляются крайне важными и актуальными, поскольку проведенное исследование вносит существенный вклад в развитие теоретических основ физической химии сложных оксидных систем и фазовых превращений, а также открывает возможности для практического применения исследуемых вольфраматов РЗЭ при создании высокоэффективных функциональных материалов для водородной энергетики и электрохимических устройств.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, включает 64 рисунка, 11 таблиц и список литературы из 159 наименований.

Во введении приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи работы. Изложена научная новизна и практическая значимость, представлены сведения об апробации результатов и публикациях.

Первая глава носит обзорный характер. В ней подробно рассмотрены современные требования к ионным проводникам для твердооксидных и протонно-керамических топливных элементов и электролизеров, а также систематизированы литературные данные по структурным типам и функциональным свойствам вольфраматов редкоземельных элементов различных

стехиометрий. Особое внимание уделено семействам $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , для которых отмечены дискуссионность кристаллического строения, богатый и недостаточно изученный полиморфизм, а также практически полное отсутствие систематических исследований транспортных свойств. Показано, что традиционный твердофазный синтез этих соединений сопряжён с рядом трудностей, в связи с чем обоснована перспективность применения высокоэнергетической механической активации как эффективного метода получения как стабильных, так и метастабильных фаз.

Вторая глава является методической. В ней подробно описаны условия синтеза порошковых и керамических материалов с использованием высокоэнергетической механической активации в мельницах конструкции Аронова и SPEX 8000M, приведены сравнительные данные по их энергонапряженности, а также процедуры формования и высокотемпературного отжига. Представлены методы аттестации образцов: рентгенофазовый анализ (включая синхротронное излучение), растровая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и термический анализ. Особое внимание уделено методам исследования транспортных свойств — четырёхзондовому измерению электропроводности на постоянном токе в контролируемых газовых средах и электрохимической импедансной спектроскопии.

Третья глава посвящена синтезу, структурному исследованию и изучению электропроводности ряда вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Показано, что кристаллическая структура этих соединений наиболее корректно описывается моноклинной ячейкой (пр. гр. $I2/m$), производной от флюорита, параметры которой линейно зависят от ионного радиуса Ln^{3+} . Систематическое исследование проводимости в различных газовых средах и в широком диапазоне парциальных давлений кислорода позволило установить, что в окислительных условиях доминирует кислород-ионный перенос, величина которого снижается с уменьшением радиуса лантаноида, тогда как в восстановительной атмосфере возрастает вклад электронной проводимости n-типа, а склонность к восстановлению усиливается по мере уменьшения ионного радиуса Ln^{3+} .

Четвертая глава посвящена исследованию влияния изовалентного и гетеровалентного допирования на структуру и транспортные свойства вольфрамата $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, обладающего наибольшей кислород-ионной проводимостью в ряду $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. Показано, что замещение неодима лантаном не приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов, а вызывает фазовое перерождение системы с формированием композитов на основе $\text{Ln}_{10}\text{W}_2\text{O}_{21}$ и $\gamma\text{-Ln}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, обладающих смешанной ионно-дырочной проводимостью и заметным протонным вкладом. Гетеровалентное допирование кальцием позволяет получить ограниченные твердые

растворы, однако сопровождается снижением проводимости вследствие ассоциации дефектов, тогда как введение лития селективно стимулирует образование фазы Nd_2WO_6 и не улучшает транспортные характеристики исходного материала.

Пятая глава посвящена систематическому исследованию фазообразования и полиморфизма вольфраматов Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$), синтезированных из механически активированных смесей оксидов. Показано, что достижение рентгеноаморфного состояния прекурсора в высокоэнергетической мельнице Аронова является ключевым фактором, определяющим последовательность и разнообразие образующихся полиморфных модификаций. Установлены условия синтеза ранее неизвестных или труднодоступных фаз (β - Nd_2WO_6 , δ - Nd_2WO_6 , β - и α - Sm_2WO_6 , α - Dy_2WO_6 и др.), а также выявлены закономерности влияния ионного радиуса Ln^{3+} на стабильность различных структурных типов и кинетику фазовых превращений.

Шестая глава содержит результаты исследования транспортных свойств различных полиморфных модификаций Ln_2WO_6 . Установлено, что низкотемпературные полиморфы (α , β , δ) обладают преимущественно кислород-ионной проводимостью с заметным протонным вкладом во влажной атмосфере, тогда как моноклинные модификации $m\text{-Ln}_2\text{WO}_6$ с уменьшением радиуса Ln^{3+} демонстрируют смену доминирующего механизма переноса от кислород-ионного к дырочному. Показана общая тенденция снижения проводимости с уменьшением ионного радиуса лантаноида, а также выявлены аномалии, связанные с переменной валентностью европия.

Полученные в работе результаты являются новыми. Их достоверность обеспечивается использованием широко апробированных современных методов исследования, анализом и корректным обобщением большого объёма экспериментального материала, а также согласием с имеющимися в литературе данными по родственным системам.

Полученные результаты полностью отражены в 5 публикациях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации.

Работа выполнена автором самостоятельно на высоком научном и методическом уровне. Полученные автором результаты надежно обоснованы. В диссертации подробно представлены теоретическое описание и используемые экспериментальные методики. Результаты работы, наряду с очевидной научной новизной, имеют практическую направленность и будут полезны при разработке новых кислород-ионных и смешанных проводников для среднетемпературных электрохимических устройств.

Замечания к работе:

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Балдина Е. Д. следует, тем не менее, сделать ряд замечаний:

1. В работе недостаточно раскрыты причины выбора именно указанных редкоземельных элементов для систематического исследования семейств $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ (Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) и Ln_2WO_6 (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy).

2. Хотя из контекста работы следует, что кислород-ионная проводимость в исследованных соединениях реализуется по вакансионному механизму, в явном виде это утверждение в тексте диссертации не сформулировано, а альтернативные возможные механизмы ионного транспорта не обсуждаются.

3. Несмотря на то, что одним из методов измерения электропроводности в работе является импедансная спектроскопия, в диссертации не приведён ни один импедансный спектр. В связи с этим возникает вопрос: удалось ли автору корректно разделить вклады объёмной проводимости и проводимости по границам зёрен?

4. При описании четырехзондового метода измерения электропроводности на постоянном токе недостаточно подробно изложены экспериментальные детали создания заданных парциальных давлений кислорода; указаны лишь исследуемый диапазон и шаг изменения $p\text{O}_2$.

5. В диссертации отсутствует сравнение полученных значений кислород-ионной проводимости исследованных вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 с лучшими известными материалами со структурой, родственной флюориту (например, допированными оксидами церия или висмута), в аналогичном температурном диапазоне. Такое сравнение позволило бы более наглядно оценить конкурентоспособность изученных соединений.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Балдина Е.Д. и не снижают её научной и практической значимости. Научный доклад по диссертационной работе Балдина Е.Д. заслушан на научном семинаре кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков 08.09.2026 г., отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на заседании кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (протокол заседания № 02-26/27 от «08» сентября 2026 г.).

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 года, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с выявлением фундаментальных закономерностей влияния состава и кристаллической структуры на транспортные свойства вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , что имеет важное значение для развития физической химии. Автор диссертации Балдин Егор Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Отзыв подготовил:

Заведующий кафедрой материаловедения

полупроводников и диэлектриков НИТУ МИСИС,

кандидат физико-математических наук, Ph.D.



Подпись

Кузнецова А.Е.

Завещаю

Зам.начальника

А.Е.

Кузнецова А.Е.

отдела кадров

« 18 » 09 2026 г.

Д.А. Киселев

Киселев Д. А.

e-mail: dm.kiselev@misis.ru

Лица, подготовившие отзыв, дают согласие на обработку своих персональных данных, указанных в отзыве и форме, приложенной к данному отзыву.

Дата подписания отзыва: «08» сентября 2026 г.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Официальный сайт: <https://misis.ru/>,

юридический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1,

телефон: +7 (495) 955-00-32, факс: +7 (499) 236-21-05,

адрес электронной почты: kancela@misis.ru