

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. Переход мировой энергетики к безуглеродным технологиям требует создания эффективных устройств для прямого преобразования химической энергии в электрическую и обратно. Твердооксидные топливные элементы и электролизеры рассматриваются как ключевые элементы такой энергетической системы, однако их широкое внедрение сдерживается отсутствием материалов, способных сочетать высокую ионную проводимость с длительной химической и термической стабильностью в рабочем диапазоне температур. В этом контексте интерес представляют сложные оксиды редкоземельных элементов и вольфрама. Диссертационная работа Балдина Егора Дмитриевича посвящена комплексному исследованию кристаллической структуры, полиморфизма и транспортных свойств двух семейств редкоземельных вольфраматов — $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , где $\text{Ln}=\text{PЗЭ}$. Несмотря на то, что данные соединения известны давно, их кристаллическое строение и свойства были изучены недостаточно. В частности, исследование электропроводности носило фрагментарный характер. Таким образом, актуальность диссертационной работы Балдина Е.Д., направленной на установление взаимосвязей между составом, кристаллической структурой, условиями синтеза и электропроводностью в рядах $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , сомнения не вызывает.

Диссертация Балдина Е.Д. построена традиционным образом. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения (изложенных в шести главах). В конце диссертации сформулированы основные результаты и выводы. Список цитируемой литературы содержит 159 наименований. Работа изложена на 147 страницах, включает 64 рисунка и 11 таблиц.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Первая глава диссертации содержит обзор литературы, посвященный современному состоянию исследований в области ионных проводников для электрохимических устройств. Рассмотрены требования, предъявляемые к материалам твердооксидных топливных элементов и электролизеров, а также обоснована перспективность сложных оксидов со структурой, родственной флюориту. Значительное внимание уделено систематизации данных о вольфраматах редкоземельных элементов: описаны известные семейства соединений в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$, их кристаллические структуры, полиморфизм и функциональные характеристики. Отдельный раздел посвящен анализу метода механической активации как способа синтеза вольфраматов РЗЭ, позволяющего снизить температуру отжига, минимизировать потери WO_3 и получать метастабильные фазы. На основе критического анализа литературы автором выявлены существующие пробелы в изучении вольфраматов РЗЭ состава $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , а также сформулированы задачи собственного исследования.

Во второй главе приведено описание исходных реактивов, методик механической активации оксидных смесей в мельницах Аронова и SPEX 8000M и отжига образцов. Изложены методики исследования свойств синтезированных материалов с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и термоанализа. Описаны методики измерения электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе и методом импедансной спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты синтеза, структурного анализа и исследования проводимости вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Установлено, что соединения ряда имеют моноклинную структуру, параметры элементарной ячейки которой линейно зависят от ионного радиуса Ln^{3+} . Исследована электропроводность полученных керамик в различных газовых средах и в зависимости от парциального давления кислорода. Установлено, что в окислительных условиях проводимость имеет кислород-

ионную природу и ее величина снижается с уменьшением радиуса Ln^{3+} ; в восстановительной среде появляется электронный вклад n-типа, усиливающийся для мелких катионов. Наибольшей кислород-ионной проводимостью и устойчивостью к восстановлению обладает $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, выбранный в качестве базового состава для дальнейшего допирования.

В четвертой главе исследовано влияние изо- и гетеровалентного допирования на проводящие свойства $(\text{Nd}_{14-x}\text{M}_x)\text{W}_4\text{O}_{33-\delta}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ca}, \text{Li}$). Показано, что введение лантана ($x>2$) приводит к кристаллизации трехфазных композитов, проводимость которых ниже исходного соединения, однако во влажной среде у них появляется протонный вклад. Гетеровалентное допирование кальцием сопровождается образованием твердых растворов при малых концентрациях, однако проводимость также снижается из-за ассоциации акцепторных центров с кислородными вакансиями. При введении лития образуется смесь фазы $\text{Nd}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и твердого раствора на основе Nd_2WO_6 .

В пятой главе исследованы фазообразование и полиморфизм вольфраматов Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Рассмотрено влияние механической активации и температуры синтеза на фазообразование. Синтезирован ряд новых модификаций Ln_2WO_6 , в частности, $\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$. Показано, что разнообразие полиморфов и температуры их получения определяются ионным радиусом РЗЭ.

В шестой главе приведены результаты исследования электропроводности полиморфных модификаций Ln_2WO_6 . Сопоставлены транспортные свойства низкотемпературных (α , β , δ) и моноклинных (m) модификаций. Установлено, что для моноклинных вольфраматов проводимость снижается с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} , а доминирующий механизм переноса заряда меняется от кислород-ионного к дырочному. Показано, что низкотемпературные полиморфы обладают более высокой проводимостью по сравнению с соответствующими моноклинными фазами. Для ряда составов выявлен протонный вклад во влажной атмосфере.

Все сформулированные научных положения и выводы обоснованы. Полученные данные согласуются между собой и с литературными данными, что свидетельствует о высокой достоверности результатов.

Значимость полученных результатов. В теоретическом плане работа вносит вклад в кристаллохимию редкоземельных вольфраматов: обосновано описание структуры семейства $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ в рамках моноклинной модели, производной от флюорита, что уточняет существовавшие ранее представления о строении этих соединений. Установленные закономерности фазообразования и полиморфизма Ln_2WO_6 расширяют понимание влияния размера катиона и условий синтеза на реализацию тех или иных структурных модификаций. Выявленные систематические зависимости электропроводности от ионного радиуса Ln^{3+} и внешних условий (температуры, $p\text{O}_2$, влажности) углубляют понимание механизмов переноса заряда в оксидах со структурой, родственной флюориту, и позволяют проследить смену доминирующего типа носителей заряда в исследованных рядах.

В практическом отношении значимость работы определяется тем, что всесторонне охарактеризованные материалы и установленные количественные корреляции создают научную основу для целенаправленного поиска и дизайна новых кислород-ионных и смешанных проводников. Заслуживает упоминания предложенный подход к получению метастабильных фаз через высокоэнергетическую механическую активацию, который может быть распространен на другие неорганические системы.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций. Достоверность результатов научных исследований, полученных в работе, подтверждается использованием комплексного подхода, включающего современные физико-химические методы анализа, продуманным планированием экспериментов, воспроизводимостью полученных данных и их согласованностью при сопоставлении результатов, полученных разными методами. Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей, связывающих состав, кристаллическую

структуру, условия синтеза и транспортные свойства вольфрамов редкоземельных элементов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 , а также в разработке подхода к направленному получению метастабильных полиморфных модификаций через высокоэнергетическую механическую активацию оксидных

Замечания и рекомендации к диссертационной работе.

Несмотря на высокую оценку диссертационной работы Балдина Егора Дмитриевича возникли некоторые вопросы и комментарии:

1. Использование диссертантом механоактивации шихты является удачным решением для снижения температуры и времени синтеза тугоплавких вольфрамов РЗЭ. Однако, метод механоактивации имеет существенный недостаток, заключающийся в высокой вероятности внесения в реакционную смесь неконтролируемой примеси материала мелющих тел. В связи с этим было бы полезно провести анализ элементного состава синтезированных образцов, который бы подтвердил отсутствие в них подобной примеси, т.к. непонятно, как отразиться ее присутствие на свойствах керамики.

2. В процессе работы диссертант синтезировал и методом Ритвельда структурно охарактеризовал 4 ранее неизвестные полиморфные модификации Ln_2WO_6 ($\delta\text{-Nd}_2\text{WO}_6$, $\beta\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Sm}_2\text{WO}_6$, $\alpha\text{-Dy}_2\text{WO}_6$). Но в текст диссертации эти кристаллографические данные вошли в сокращенном виде. Диссертант ограничился указанием пространственной группы и величинами параметров элементарной ячейки. В то же время, включение в диссертацию данных о координатах атомов, их заселенностях, тепловых параметрах, а также факторах качества уточнения структуры R_{wp} и χ^2 существенно украсило бы работу.

3. В диссертации было показано, что увеличение объема кристаллической решетки должно способствовать росту кислород-ионной проводимости $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$. В связи с этим была исследована возможность существования твердого раствора $(\text{Nd}_{14-x}\text{La}_x)\text{W}_4\text{O}_{33}$ и установлено, что он реализуется при $x < 2$. Исследование электропроводности образца с номинальным составом $(\text{Nd}_{12}\text{La}_2)\text{W}_4\text{O}_{33}$, представляющего собой смесь трех фаз, показало блокирующее влияние примесных фаз на процесс переноса заряда. Непонятно, почему не были

синтезированы и исследованы однофазные образцы твердых растворов с меньшим содержанием лантана ($x < 2$).

4. При изучении фазовых превращений в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ диссертант опирался только на данные рентгенофазового анализа отоженных при разных температурах образцов. Неясно, почему не был использован метод дифференциально-термического анализа, как в случае изучения систем с оксидами лантана и самария.

5. В тексте и выводах диссертации указывается, что используемый метод синтеза с применением механоактивации шихты позволяет получать «плотную керамику» $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$, но никаких данных, характеризующих плотность синтезированных образцов не приводится.

6. Присутствует некоторая небрежность в представлении результатов эксперимента. Отсутствуют погрешности уточнения методом Ритвельда параметров ячейки кристаллических решеток синтезированных фаз (таблицы 2, 5-11), не указаны ошибки в определении энергии активации проводимости (таблица 3) и величины проводимости вольфрамов (таблица 4).

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Автором выполнен большой объём экспериментальной работы, получены новые и значимые результаты, которые тщательно проанализированы и обобщены. Работа написана хорошим научным языком, логично структурирована, иллюстративный материал информативен и нагляден. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные 5 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК, индексируемых Scopus и Web of Science, в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

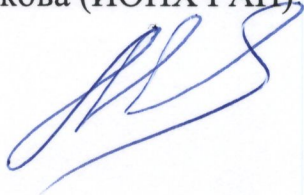
Диссертационная работа Балдина Е.Д. соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменениям, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от

21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача установления взаимосвязей между составом, кристаллической структурой, условиями синтеза и электропроводностью вольфраматов редкоземельных элементов составов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 . 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 02.00.04 – физическая химия,
главный научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН).



Егорышева Анна Владимировна

23 сентября 2026 года

Адрес: Москва, Ленинский просп., 31

Тел.: +7 (495) 952-07-87

e-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

