

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.243.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ХФ РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21.10.2026, протокол № 7
о присуждении Балдину Егору Дмитриевичу ученой степени кандидата
химических наук

Диссертация «Структура, полиморфизм и проводимость вольфраматов редкоземельных элементов состава $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 » в виде рукописи по специальности 1.4.4 — физическая химия принята к защите 17 июня 2026 года (протокол № 4) диссертационным советом 24.1.243.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, приказом Рособнадзора № 105 н/к от 11 апреля 2012 года.

Соискатель **Балдин Егор Дмитриевич** родился 08 августа 1999 года, гражданин Российской Федерации. В период с 01 сентября 2016 года по 30 июня 2020 года Балдин Е.Д. обучался на Физическом факультете Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», где ему была присвоена квалификация бакалавр по специальности 03.04.02 Физика. С 01 сентября 2016 года по 30 июня 2022 года проходил обучение на Физическом факультете Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», где ему была присвоена квалификация магистр по специальности 03.04.02 Физика. С 01 октября 2022 года по 30 сентября 2026 года Балдин Е.Д. обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. С 01 февраля 2021 года по 30 июня 2021 года Балдин Е.Д. работал в должности старшего лаборанта-исследователя лаборатории термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. С 01 апреля 2022 года по 14 марта 2025 года Балдин Е.Д. работал младшим научным сотрудником лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. С 17 марта 2025 года до настоящего времени Балдин Е.Д. работает научным сотрудником в лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Научный руководитель — **Шляхтина Анна Викторовна**, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального

исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. **Патракеев Михаил Валентинович**, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)

2. **Егорышева Анна Владимировна**, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, 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)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)**, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном заведующим кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков, кандидатом физико-математических наук **Киселевым Дмитрием Александровичем** и утвержденном проректором по науке и инновациям НИТУ МИСИС, доктором технических наук, профессором **Филоновым Михаилом Рудольфовичем**, указала, что:

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). Из контекста работы следует, что кислород-ионная проводимость в исследованных соединениях реализуется по вакансионному механизму, однако 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 приведен ни один импедансный спектр. В связи с этим возникает вопрос: удалось ли автору корректно разделить вклады объемной проводимости и проводимости по границам зерен?

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 pO_2 .

5). В диссертации отсутствует сравнение полученных значений кислород-ионной проводимости исследованных вольфраматов $Ln_{14}W_4O_{33}$ 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.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации — 5 работ. Работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях — 5, общим объемом 3 печатных листа.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Shlyakhtina A., Lyskov N., Baldin E., Stolbov D., Kolbanev I., Shatov A., Kasyanova A., Medvedev D. Impact of Ln cation on the oxygen ion conductivity of $Ln_{14}W_4O_{33}$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) tungstates // *Ceramics International*. — 2024. — V. 50, № 1. — P. 704–713.

2. Baldin E., Lyskov N., Vorobieva G., Kolbanov I., Karyagina O., Stolbov D., Voronkova V., Shlyakhtina A. Synthesis of hexagonal nanophases in the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) systems // *Energies*. — 2023. — V. 16, № 15. — 5637:1–17.

3. Baldin E., Vorobieva G., Borunova A., Shatov A., Kharitonova E., Stolbov D., Shlyakhtina A. Rich polymorphism of Sm_2WO_6 using the mechanical activation method // *CrystEngComm*. — 2025. — V. 27, № 20. — P. 3267–3278.

На автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный ведущим научным сотрудником лаборатории кинетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, доктором химических наук **Дунюшкиной Лилией Адибовной**. Отзыв положительный. К автореферату диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания:

1) Какова плотность керамических образцов, на которых проводили измерения электропроводности? Влияет ли тип лантаноида на микроструктуру керамики?

2) В тексте автореферата указано, что электропроводность была измерена двумя методами: четырехзондовым методом на постоянном токе и методом электрохимической импедансной спектроскопии. Согласуются ли результаты, полученные разными методами? Удалось ли разделить сопротивление объема и границ зерен керамики из данных импеданса, и выявить влияние типа лантаноида на их соотношение?

3) Как влияет тип лантаноида на кислород-ионную проводимость вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$), для которых характерна преобладающая ионная проводимость в широкой области парциальных давлений кислорода?

4) На рисунке 2б не указаны единицы измерения представленных величин.

2. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный главным научным сотрудником отдела гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» доктором химических наук, профессором **Садыковым Владиславом Александровичем**. Отзыв положительный, замечаний нет.

3. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный профессором кафедры междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктором химических наук, доцентом **Кнотько Александром Валерьевичем**. Отзыв положительный. К автореферату диссертационной работы имеются следующие вопросы:

1) При каких температурах и давлениях кислорода возможно появление электронной проводимости при восстановлении по уравнению (1)? Можно ли по данным, приведенным на рис. 4, дать оценку энергии активации переноса электрона от W^{5+} к W^{6+} ?

2) Автор пишет о проявлении дырочной проводимости в исследуемых вольфраматах. Каков механизм ее появления?

4. Отзыв на автореферат диссертации, подписанный главным научным сотрудником лаборатории керамического материаловедения Института химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук, доктором химических наук, доцентом **Пийр Ириной Вадимовной**. Отзыв положительный. К автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1) В соответствии с текстом автореферата синтез двух типов исследуемых соединений выполнялся из порошков, активированных в разных мельницах. Почему $Ln_{14}W_4O_{33}$ получали с использованием для

механоактивации только мельницы SPEX 8000M (см. гл. 3, стр. 7)? Не указано время «однократного отжига в интервале температур 1450–1600°C», на рисунке 1 не указаны условия синтеза (температура и время отжига) соединений.

2) Если во флюоритоподобной структуре атомы редкоземельных элементов и вольфрама занимают одинаковые кристаллографические позиции (см. рис. 2), возникает 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?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что:

1. Официальный оппонент д.х.н. **Патракеев Михаил Валентинович** — известный специалист в области исследований сложнооксидных электродных материалов, содержащих атомы переходных металлов, а также создания твердотельных электрохимических устройств. В сферу его научных интересов входят исследования нестехиометрии и термодинамики равновесия с кислородом газовой фазы материалов с широкими областями гомогенности, процессов электронного транспорта в сложных оксидах в широком диапазоне температур и давлений кислорода, а также транспортных свойств и структуры твердых оксидных ионных и смешанных проводников. Высокая научная квалификация Патракеева М.В. позволяет ему всесторонне оценить диссертационную работу Балдина Е.Д.

2. Официальный оппонент д.х.н. **Егорышева Анна Владимировна** является признанным специалистом в области физико-химического анализа, фазовых равновесий и кристаллохимии. В сферу ее научных интересов входят оксиды висмута, бораты, стекла и оксидные наноматериалы. Егорышева А.В. имеет значительный опыт в исследовании сложных оксидных систем и направленном синтезе монокристаллов с регулируемыми функциональными характеристиками. Ее высокая научная квалификация и глубокие знания в области неорганической химии и материаловедения позволяют ей по существу оценить представленную диссертационную работу.

3. Ведущая организация **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)** — является ведущим научно-образовательным центром России в области создания, внедрения и применения новых технологий и материалов. Основными предметами исследований НИТУ МИСИС являются: материаловедение, металлургия, физическая химия и физикохимия процессов и материалов, физика деформации и разрушения материалов, термодинамическое моделирование в сложных металлургических системах, а также разработка композиционных и наноматериалов с заданным комплексом свойств. Сотрудниками НИТУ МИСИС опубликован ряд важных работ по синтезу, структуре и свойствам сложных оксидов, в том числе вольфрамовых редкоземельных элементов. Высокая научная квалификация сотрудников НИТУ МИСИС, наличие экспертных компетенций в области физической химии и материаловедения сложных оксидов позволяют дать экспертную оценку представленной диссертационной работе.

Диссертационный совет отмечает, что в рассматриваемой работе диссертантом впервые проведено систематическое исследование фазообразования и транспортных свойств вольфрамовых двух семейств —

$\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Ln_2WO_6 . Установлено, что кристаллическая структура вольфраматов $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ удовлетворительно описывается моноклинной ячейкой, производной от флюорита, параметры которой находятся в линейной зависимости от ионного радиуса редкоземельного катиона. Показано, что в окислительных условиях доминирует кислород-ионный механизм проводимости, величина которой закономерно снижается при переходе к более тяжелым лантаноидам, тогда как в восстановительной атмосфере эти соединения являются смешанными ионно-электронными проводниками с электронной составляющей n-типа. Применение высокоэнергетической механической активации позволило стабилизировать ранее труднодоступные полиморфные модификации Ln_2WO_6 . Для моноклинных фаз выявлена корреляция между величиной проводимости, характером доминирующих носителей заряда и размером редкоземельного катиона: уменьшение радиуса сопровождается снижением проводимости и сменой механизма переноса от кислород-ионного к дырочному, при этом низкотемпературные полиморфы характеризуются более высокой проводимостью по сравнению с соответствующими высокотемпературными формами.

Теоретическая значимость исследования состоит в установлении связи между составом, кристаллической структурой и транспортными свойствами вольфраматов редкоземельных элементов со структурой, родственной дефектному флюориту. Выявлены систематические зависимости характера и величины проводимости от ионного радиуса катиона и внешних условий, а также уточнены представления о строении фаз $\text{Ln}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и полиморфизме Ln_2WO_6 . Полученные данные имеют фундаментальное значение для физической химии и химии твердого тела и расширяют область знаний о механизмах переноса заряда в сложных оксидах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики связано с созданием научной основы для целенаправленного

поиска и дизайна новых кислород-ионных и смешанных проводников на основе редкоземельных вольфрамов. Всесторонне охарактеризованные материалы и установленные количественные корреляции между составом, структурой и транспортными свойствами открывают перспективы для применения этих соединений в качестве электролитов, электродов или мембран в среднетемпературных электрохимических устройствах, таких как твердооксидные топливные элементы, электролизеры и газовые сенсоры. Разработанный подход к получению метастабильных фаз с использованием высокоэнергетической механической активации может быть распространен на синтез других неорганических соединений. Результаты диссертации имеют значение для практического использования в области материаловедения и водородной энергетики.

Оценка достоверности результатов исследования выявила обоснованность выводов работы, которые обеспечиваются использованием комплекса современных физико-химических методов (РФА с синхротронным излучением, РЭМ, КР-спектроскопия, ДСК/ТГ, импедансная спектроскопия), подтверждаются воспроизводимостью полученных данных, их согласованностью при сопоставлении результатов разных методов, а также широкой апробацией материалов диссертации на научных конференциях. Ключевые результаты работы опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, что также подтверждает высокий уровень проведенного исследования.

Личный вклад соискателя состоит в личном участии на всех этапах исследования, описанного в диссертации. Постановка целей и задач исследований осуществлялась непосредственно автором при участии научного руководителя. Экспериментальные исследования, включая подготовку реагентов, механическую активацию, формование и высокотемпературный отжиг керамик, рентгенофазовый анализ с последующей обработкой и интерпретацией дифракционных данных, планирование и интерпретацию термического анализа, а также обработку

спектров комбинационного рассеяния, проводились лично автором. Все выводы и результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. В работе отсутствует оценка содержания железа после механоактивации, которое может влиять на функциональные свойства керамики.

2. Наблюдается ли каталитическая у исследуемых ионных проводников?

Соискатель Балдин Е.Д. ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Мы провели анализ методом индуктивно-связанной плазмы. Он показал, что даже в случае высокоэнергетической мельницы намола, который не превышает степени загрязненности используемых реактивов.

2. Мы наблюдали невысокую каталитическую активность в семействе Ln_2WO_6 , однако эти данные в диссертацию не вошли.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая 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», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и принял решение присудить **Балдину Егору Дмитриевичу** ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4 —

физическая химия, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали:

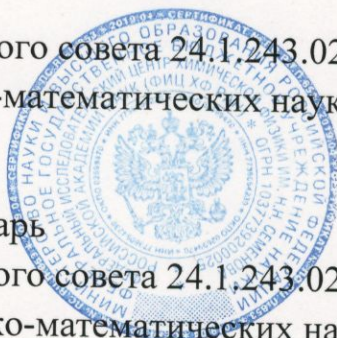
за присуждение ученой степени — 23,

против присуждения ученой степени — нет,

недействительных бюллетеней — нет.

Председатель

диссертационного совета 24.1.243.02
доктор физико-математических наук



М.Г. Голубков

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

21 октября 2026 года