

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Матвеева Егора Станиславовича «КОМПОЗИЦИОННЫЕ
ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ
 $Ba_2In_2O_5$ »,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа Е.С. Матвеева посвящена поиску электролитических материалов с оптимальными характеристиками. Для создания средне- или высокотемпературных электролитов в ряде работ предложено использовать сложные оксиды и, в том числе, индат бария $Ba_2In_2O_5$, электропроводность которого определяется кислородно-ионным переносом в сухой атмосфере и протонным – во влажной или водородсодержащей атмосферах. В научной литературе представлены результаты исследования транспортных свойств твердых растворов на основе $Ba_2In_2O_5$ с изо- и/или гетеровалентным допированием по катионной или анионной подрешетке. Кроме того, в последние годы сотрудниками УрФУ были проведены пионерские исследования по созданию композиционных электролитов на основе индата бария $Ba_2In_2O_5$. Также в этих работах обозначена перспектива и необходимость их углубленного исследования.

В настоящей работе автором, Матвеевым Егором Станиславовичем, была поставлена цель: установить закономерности влияния гетерогенного допанта на электрические свойства индата бария $Ba_2In_2O_5$ и твердых растворов на его основе, а также выявить природу композиционного эффекта в эвтектических композитах. В рамках этого исследования были решены следующие задачи: – синтез индивидуальных соединений $Ba_2In_2O_5$, Ba_2InNbO_6 , Ba_2InAlO_5 , $Ba_4In_6O_{13}$; получение композиционных образцов в системах $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6 , $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InAlO_5 и $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_4In_6O_{13}$ различными методами синтеза и их всесторонняя кристаллохимическая аттестация; изучение термических свойств образцов, определение фактической степени гидратации; исследование общей электропроводности образцов в зависимости от температуры, парциального давления паров воды и кислорода; определение ионных чисел переноса, дифференциация проводимости на парциальные вклады. На основе этих данных и математической модели электропроводности была предложена модель формирования транспортных свойств композиционных электролитов. Полученные результаты позволяют оценить избранное направление работы как безусловно **актуальное**, поскольку данный цикл исследований лежит в круге фундаментальных вопросов химии твердого тела, посвященных формированию представлений о явлениях переноса в композиционных материалах.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, основных выводов и списка литературы, содержащего 127 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 188 страницах, включает в себя 133 рисунка и 8 таблиц. В диссертации обоснована актуальность тематики, формулируются основные цели, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту работы и сведения об апробации работы.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования, в ней сформулированы основные проблемы, решение которых служит достижению поставленной цели.

Во второй главе описаны используемые для решения поставленных задач апробированные методы определения фазового состава, структуры и свойств на оборудовании последнего поколения. **Достоверность полученных автором результатов** обеспечена взаимодополняющими методами аттестации и исследования образцов. В работе проведена оценка погрешности измерений.

Каждая из последующих трех глав посвящена описанию кристаллохимических и транспортных свойств систем $Ba_2In_2O_5$ - различные сложные оксиды. Так, **в третьей главе** показано, что в системе $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6 реализуется композиционный эффект проводимости как в сухой, так и во влажной атмосфере. Причину реализации композиционного эффекта проводимости автор связывает с формированием особой микроструктуры композитов, полученной в результате кристаллизации эвтектического расплава, и со стабилизацией высокотемпературной модификации базовой матрицы. **В четвертой главе** рассматриваются свойства образцов на основе $Ba_2In_2O_5$ при гетерогенном допировании Ba_2InAlO_5 . Показано, что в системе $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InAlO_5 наблюдается композиционный эффект проводимости из-за формирования особой микроструктуры композитов в результате кристаллизации эвтектического расплава, однако при этом стабилизации высокотемпературной модификации базовой матрицы не наблюдается. Предположено, что увеличение ионной проводимости связано с образованием в контактном слое нанокристаллитов, в которых стабилизируется высокодефектное и более разупорядоченное состояние поверхности. **В пятой главе** рассматриваются свойства образцов на основе $Ba_2In_2O_5$ при гетерогенном допировании $Ba_4In_6O_{13}$. В этом случае также наблюдается композиционный эффект проводимости. К причинам его возникновения автор относит образование дефектного слоя на контакте фаз $Ba_2In_2O_5$ и $Ba_4In_6O_{13}$. **В заключении** приводится обобщающий анализ природы возникновения композиционного эффекта. Основным фактором, объясняющим природу возникновения композиционного эффекта, по мнению автора, является появление ион-проводящих кристаллитов, образующихся при охлаждении эвтектического расплава. Вероятно, что эти кристаллиты обладают повышенной степенью разупорядочения в кислородно-ионной подрешетке, что обеспечивает повышенную относительно исходных соединений ионную проводимость. Доказательной базой такого предположения является детальное исследование, которое выявило влияние концентрации и морфологии кристаллических включений в эвтектическом расплаве на электротранспортные свойства композитов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций. Представленная исследовательская работа, выполненная Е.С. Матвеевым, имеет определенное теоретическое и практическое значение. Полученные результаты дополняют сведения по транспортным свойствам композиционных материалов, которые являются базой для формирования представлений о природе явлений, происходящих на границах контактирующих фаз и формирующих процессы

переноса. Продолжение работ в данном направлении может служить основой для создания конструктивных элементов электрохимических устройств. Кроме того, результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам химии твердого тела и кристаллохимии.

По работе имеются следующие вопросы:

1. Композиционный эффект проводимости наблюдается для гетерогенных составов не только выше, но и ниже температуры эвтектики. Чем объясняется этот эффект?
2. В системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ максимум концентрационной зависимости электропроводности приходится на точку эвтектики, в которой не должно быть ничего, кроме расплава. Не означает ли это, что повышенная проводимость эвтектических композиционных материалов обусловлена проводимостью расплавленной части составов?
3. За счет чего стабилизируется высокотемпературная фаза индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ при отжиге в смеси $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$? В литературном обзоре указана аналогия стабилизации высокотемпературной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ за счет уменьшения размеров ее зерен в эвтектическом расплаве с $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$. Каковы должны быть размеры частиц, чтобы произошла стабилизация высокотемпературной фазы, каков размерный критерий? Есть ли литературные аналоги оценки размерного критерия? Можно ли вариацией условий эксперимента менять размер зерен $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$?
4. Была ли проведена статистическая оценка размеров кристаллических включений как функции концентрации допантов? Являются ли кристаллические включения одной из участвующих в композитах фаз? Или это некие неавтономные фазы, кристаллическая структура и элементный состав которых не установлены? Зависит ли концентрация дефектов от размеров и доли кристаллитов в эвтектических композитах?

Замечено несоответствие нумерации глав в диссертации и автореферате. Глава 6 в диссертации отсутствует, ей соответствует «Заключение». Это замечание не снижает научной ценности работы.

Заключение

Диссертационная работа Е.С. Матвеева представляет собой законченное научное исследование. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга, выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами. Результаты работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ: представлены на 13 конференциях международного и российского уровня. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации. **Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела и соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых**

степеней в УрФУ», то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития химии твердого тела научная проблема: выявление природы композиционного эффекта в материалах при гетерогенном допировании, идентификация транспортных явлений переноса в новых композиционных материалах. Полагаю, что Матвеев Егор Станиславович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,

доктор химических наук,

специальность 1.4.4. – физическая химия,

профессор,

главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела УрО РАН»

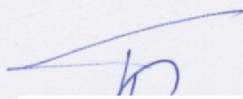
Почтовый адрес: 620990, Россия, г.Екатеринбург, ул.Первомайская, 91

Эл.почта: krasnenko@ihim.uran.ru

Телефон: (343) 362-33-03

06.06.2023

Официальный оппонент:

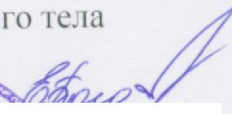




Красненко Т.И.

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии твердого тела

УрО РАН, кандидат химических наук

Богданова Е.А.