

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Матвеева Егора Станиславовича**

### **«КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ $Ba_2In_2O_5$ »**

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

Диссертационная работа Матвеева Е.С. посвящена исследованию электрических свойств композиционных электролитических материалов с кислородно-ионной и протонной типами проводимости на основе индата бария и анализу композиционного эффекта проводимости. Материалы с кислородно-ионной и протонной типами проводимости являются ключевым компонентом целого ряда электрохимических устройств, таких как топливные элементы, электролизеры и сенсорные элементы. Применение метода гетерогенного допирования позволяет повысить проводимость композиционных электролитов на несколько порядков величины по сравнению с проводимостью исходных компонентов. К настоящему моменту в литературе в основном описаны классы композиционных электролитов на основе ионных солей и простых оксидов. Однако, наименее изученным классом композиционных электролитов являются системы типа «сложный оксид-сложный оксид» в связи с трудностью подбора гетерогенного допанта. Факторы, влияющие на появление композиционного эффекта и его величину, не до конца изучены. В связи с этим, задача по установлению закономерностей влияния гетерогенного допанта на электрические свойства композиционных электролитов является **актуальной и практически значимой**.

Представленные в диссертационной работе Матвеева Е.С. результаты обладают **научной новизной**. Впервые изучены электрические свойства как индивидуальных фаз  $Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2InAlO_5$ ,  $Ba_4In_6O_{13}$ , так и композиционных образцов  $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ ,  $(1-z)Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5 \cdot zBa_2InAlO_5$  и  $(1-z)Ba_2In_2O_5 \cdot zBa_4In_6O_{13}$  в зависимости от парциального давления паров воды и/или кислорода, установлена природа доминирующего типа проводимости, произведена дифференциация общей проводимости на парциальные вклады. Обнаружен композиционный эффект проводимости во всех исследуемых системах как в сухой, так и во влажной атмосфере. Выявлены закономерности влияния природы гетерогенного допанта и его дисперсности, метода приготовления композита на величину композиционного эффекта. Установлено, что композиционный эффект проводимости сопровождается увеличением ионной проводимости композиционных образцов, не зависит от электрической природы гетерогенного допанта и его величина существенно больше для образцов с температурой обработки выше эвтектической. Наибольшая величина композиционного эффекта общей электропроводности была обнаружена для системы  $Ba_2In_2O_5-Ba_2InNbO_6$ . Таким образом, показана перспективность применения метода гетерогенного допирования для улучшения электрических свойств композиционных электролитов на основе эвтектических сложнооксидных систем. Впервые была установлена температура эвтектики и построен фрагмент диаграммы состояния для систем  $Ba_2In_2O_5-Ba_2InNbO_6$ ,  $Ba_2In_2O_5-Ba_2InAlO_5$ .

Показана возможность применения составов  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  ( $x=0.20, 0.30$ ) для создания пароводяного сенсора резистивного типа.

В диссертационной работе был использован комплекс современных высокоточных методов исследования, такие как рентгеновская дифракция, метод сканирующей электронной микроскопии, метод электрохимического импеданса, измерение чисел переноса, метод термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света. Применение указанных современных методов исследования обосновывается поставленными в работе задачами, а **достоверность** полученных в работе экспериментальных результатов вытекает из непротиворечивости данных, полученных с использованием различных методов.

**Апробация работы.** Основные положения работы были опубликованы в соавторстве в трех статьях в научных рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus и WoS, а также достаточно полно докладывались и обсуждались в форме устных и стендовых докладов на 13 всероссийских и международных конференциях.

**Структура и основное содержание работы.** Диссертация Матвеева Е.С. состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 188 страницах, включает 133 рисунка и 8 таблиц. Список литературы содержит 127 источников.

**Во введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи диссертационного исследования, приводятся положения, выносимые на защиту, описываются научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования. Приведены сведения о личном вкладе автора и апробации работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор существующих научных работ по теме диссертационного исследования: композиционные электролиты, их классификация по типу «ионный проводник–изолятор» и причины возникновения композиционного эффекта проводимости. Значительная часть литературного обзора посвящена обобщению имеющейся в литературе информации о применении метода гетерогенного допирования для создания композиционных электролитов на основе ионных солей, простых оксидов и сложных оксидов. Также анализируются литературные сведения о структурных особенностях и электрических свойствах  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и прогресс создание композиционных электролитов на его основе.

**Во второй главе** описаны способы синтеза индивидуальных фаз и подготовки композитов для исследования, а также методы анализа их фазового состава, локальной структуры и форм кислородно-водородных групп, микроструктуры и плотности керамики, термических и электрических свойств. Приводится детальное описание методики измерения и расчета чисел переноса.

**В третьей главе** изучены свойства композиционных образцов на основе индата бария при гетерогенном допировании  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ , полученных ниже/выше температуры эвтектики и разными методами. Рассмотрен фазовый состав композитных систем и структурные характеристики их компонентов с последующим сравнительным анализом микроструктуры, химического состава и степени гидратации. Был определен эвтектический состав в исследуемой системе. Подробно изучены транспортные свойства

композиционных образцов и вычислены парциальные вклады в общую проводимость. Обсуждается природа композиционного эффекта с привлечением трех моделей.

**В четвертой главе** проведен структурный анализ синтезированных исходных фаз  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ , подтвержден их элементарный состав, проанализирован фазовый состав композиционных образцов и исследованы особенности их микроструктуры. Изучена возможность гидратации как индивидуальных фаз, так и композитов на их основе. Спектроскопическими методами показано присутствие кислородно-водородных группировок. Значительное внимание уделено рассмотрению электрических свойств в сухой и влажной воздушной атмосфере.

**В пятой главе** обсуждаются результаты изучения системы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ . Был проанализирован фазовый состав, микроструктура и термические свойства композиционных образцов. Проведена сравнительная характеристика электрических свойств  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ . Анализируются электрические свойства композиционных составов.

**В заключении** обобщая литературные данные и экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, обсуждаются факторы, обуславливающие проявление композиционного эффекта проводимости в сложнооксидных системах, сформированных методом гетерогенного допирования.

**В выводах** достаточно полно сформулированы основные результаты диссертационной работы и рассмотрены перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Диссертация Матвеева Е.С. представляет собой завершенное научное исследование. В процессе выполнения работы получен большой объем качественных экспериментальных данных. Разнообразие приведенных в работе методов исследования свидетельствует о высокой квалификации соискателя. Полученные автором основные результаты и выводы соответствуют поставленной цели. Востребованность работы подтверждается наличием публикаций в научных рецензируемых изданиях. Автореферат содержит все ключевые результаты, представленные в диссертационной работе, и позволяет составить целостное впечатление о диссертации.

По результатам прочтения работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Почему во влажной атмосфере при изменении температуры вклад протонной проводимости для композиционных состав  $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  ( $x = 0.2$  и  $0.3$ ) проходит через максимум, в отличие от состава с  $x=0.03$  (рис.3.39).
2. Отклонение от катионной стехиометрии по индию в  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  было обнаружено методом рентгеноспектрального микроанализа (стр. 71). Было предложено, что «недостаток индия приводит к перераспределению ионов бария по А- и В-подрешеткам»  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  (стр. 85). Однако внедрение катионов бария в В-позиции  $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$  маловероятно из-за значительного различия катионных радиусов:  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{In}^{3+}) = 0.80 \text{ \AA}$  и  $r(\text{Nb}^{5+}) = 0.64 \text{ \AA}$ .
3. На стр.78 было предложено «Далее в рассуждениях для простоты будем обозначать матричную фазу как  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , а не как твердый раствор предельного состава  $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$ ». Это вводит в заблуждение, т.к. формула  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  используется далее

в главе 3 (например, рис. 3.40) и в главах 4,5 для обозначения фазы  $Ba_2In_2O_5$ , а не твердого раствора.

4. В тексте диссертации следует использовать корректное обозначение пространственной группы: вместо  $Pm\bar{3}m$  должно быть  $Pm\bar{3}m$  или  $Pm\bar{3}m$ .
5. В ур. 1 (автореферат, стр.9), 1.2 (стр. 34) и 3.1 (стр. 81) следует выбрать другой символ для обозначения кислорода, встроившегося в структурную вакансию кислорода, т.к. символ  $O_i$  используется для обозначения междоузельного кислорода.
6. Рис. 3.18 отсутствует масштаб на СЭМ-изображениях.
7. В тексте отсутствует ссылка на рис. 4.15.
8. Следует улучшить оформление рис. 5.30.
9. В работе встречаются неудачно сформулированные выражения и опечатки:  
стр. 92: «Максимальное общее увеличение проводимости (за счет гомогенного и гетерогенного допирования) для образцов, обработанных на 1300 °С, в сравнении с  $Ba_2In_2O_5$  на температуре 400 °С достигает... »  
опечатки на стр. 50, 51, 53, 58, 65, 95, 128, 132, 152 (рис. 5.22б,в).

Указанные замечания и возникшие вопросы носят преимущественно уточняющий характер и не влияют на общее хорошее впечатление о проделанной диссертационной работе. Считаю, что по совокупности квалификационных критериев: актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов, теоретической и практической значимости, количеству публикаций по теме диссертации, диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Матвеев Егор Станиславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

ЕК

Коньшева Елена Юрьевна  
19 июня 2023 г.

Доктор химических наук (1.4.15. Химия твердого тела), старший научный сотрудник.  
Ведущий научный сотрудник лаборатории статистики и кинетики процессов  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук  
620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101  
Тел. (343) 232-91-19  
e-konysheva@rambler.ru

Подпись Коньшевой Елены Юрьевны заверяю.  
Ученый секретарь ФГБУН Института металлургии УрО РАН,  
канд. хим. наук



П.В. Котенков