

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Матвеева Егора Станиславовича «Композиционные эвтектические электролиты на основе индата бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Необходимость создания эффективных твердых электролитов, обладающих высокой ионной (кислород-ионной или протонной) проводимостью, для твердооксидных топливных элементов и других твердотельных электрохимических устройств обуславливает **актуальность и практическую значимость** темы диссертационной работы Матвеева Егора Станиславовича. Благодаря более высокой подвижности протонных носителей заряда по сравнению с ионами кислорода и меньшей величине активационного барьера использование протон-проводящих твердых электролитов представляется наиболее предпочтительным при создании твердотельных электрохимических устройств, функционирующих в интервале средних и пониженных температур.

Цель работы состояла в установлении закономерности влияния гетерогенного допанта на электропроводящие свойства $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и твердых растворов на его основе, а также выявлении и анализе композиционного эффекта в эвтектических композитах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Для ее достижения был решен комплекс взаимодополняющих задач, включающий синтез как индивидуальных соединений $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$, так и получение композиционных образцов в квазибинарных системах на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а также аттестацию физико-химических свойств полученных индивидуальных соединений и композиционных материалов на их основе. Важными практическими аспектами работы явились определение влияния природы гетерогенного допанта на парциальные вклады в проводимость и величину композиционного эффекта в исследованных соединениях, а также демонстрация возможности создания пароводяного сенсора с использованием системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами исследования, которые выносятся на защиту:

1. данные рентгенофазового анализа о влиянии гетерогенного допирования на структурные свойства квазибинарных эвтектических систем на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$;

2. данные по влиянию гетерогенного допирования на морфологию композиционных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ в зависимости от температуры обработки квазибинарной эвтектической системы;
3. данные о влагосодержании гидратированных композиционных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$;
4. результаты по расчету парциальных электропроводящих характеристик композиционных образцов на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$;
5. анализ природы композиционного эффекта проводимости в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$.

Комплексный научный подход и использование современных взаимодополняющих методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными** и **надежными**, а сформулированные выводы - **обоснованными**. Немаловажную роль в успешном проведении экспериментальных исследований сыграл тщательный анализ литературы по композиционным материалам, куда вошли значимые работы в данной области представителей отечественной (проф. Уваров Н.Ф.) и зарубежной (проф. Й. Майер) научных школ. Благодаря критическому анализу результатов ранее проведенных исследований, автором обоснована **цель** исследования и сформулированы **задачи** для ее достижения.

Практическая значимость работы определяется востребованностью полученных результатов при создании протонно-керамических твердоэлектролитных мембран, обладающих максимальными электротранспортными характеристиками, для высокотемпературных электрохимических устройств различного назначения.

Результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы к использованию в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институте физики твердого тела РАН, Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Московском энергетическом институте (ТУ), Московском государственном университете имени М.В.

Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, а также в организациях, разрабатывающих высокотемпературные электрохимические устройства на основе керамических оксидных материалов.

Материалы диссертационной работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и апробированы на российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 188 страницах машинописного текста, иллюстрирована 133 рисунками и 8 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 127 наименований. Работа состоит из введения, пяти глав (обзор литературы, экспериментальная часть и 3 главы, посвященные обсуждению полученных результатов), заключения, выводов и списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, указаны научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость, методология и использованные методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, апробация работы, а также личный вклад автора.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы, в котором проведен анализ литературных данных по композиционным твердым электролитам в системах «ионный проводник-изолятор», а также рассмотрены сведения о композиционных электролитах на основе $Ba_2In_2O_5$, носящие отрывочный характер. По окончании обзора литературы проведена постановка цели и задач исследования.

Во **второй главе** приведено детальное описание методик синтеза объектов исследования, а также экспериментальные методы изучения их физико-химических свойств.

Главы диссертации с третьей по пятую посвящены аттестации физико-химических свойств систем $Ba_2In_2O_5$ – Ba_2InNbO_6 , $Ba_2In_{1.57}Al_{0.43}O_5$ – Ba_2InAlO_5 и $Ba_2In_2O_5$ – $Ba_4In_6O_{13}$, соответственно. Основной акцент в данных разделах работы сделан на комплексном изучении фазового состава систем на основе $Ba_2In_2O_5$, морфологических особенностей образцов, полученных при термической обработке при температурах ниже и выше относительно температуры эвтектики соответствующей квазибинарной системы, термического поведения, а также

электропроводящих свойств. Среди **полученных результатов** наиболее значимыми являются следующие:

1. Установлена природа доминирующего типа проводимости и проведена дифференциация общей проводимости на парциальные вклады для индивидуальных соединений: $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$.
2. Определена температура эвтектики и построен фрагмент диаграммы состояния для квазибинарных систем $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$.
3. Установлена природа доминирующего типа носителей заряда и проведена дифференциация общей проводимости композиционных образцов в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$. В данных системах обнаружен композиционный эффект проводимости и выявлены закономерности влияния природы гетерогенного допанта и его дисперсности, метода приготовления композита на величину композиционного эффекта.
4. В системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ проведено описание композиционного эффекта изменения проводимости с использованием различных теоретических моделей.

По окончании представления результатов исследования индивидуальных свойств соединений в системах $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ сформулировано **заключение**, в котором автор проводит обобщение полученных результатов, а также делает **выводы**, демонстрируя умение систематизировать и обобщать экспериментальный материал.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. При синтезе индивидуальных соединений $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$, $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ (стр. 45, таблица 2.2) используется многостадийный режим термической обработки, характеризующийся проведением достаточно продолжительного отжига. Чем вызвана такая необходимость? Не проводили ли оптимизацию условий получения конечного однофазного продукта при более мягких условиях? В качестве параметров аттестации полученных соединений следовало бы также привести

данные по их гранулометрическому составу (средний размер и распределение частиц по размерам).

2. В экспериментальной части (стр. 50) указывается, что «обработка композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ выше температуры эвтектики приводила к плавлению порошков и брикетов». Почему в случае квазибинарных систем $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.57}\text{Al}_{0.43}\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{InAlO}_5$ подобного поведения не наблюдалось?

3. В таблице 2.4 (стр. 53) указаны значения пористости и относительной плотности для керамики на основе композиционных образцов $(1-z)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot z\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ ($z=0.03\text{--}0.70$). Аналогичные данные следовало бы привести и для других исследованных квазибинарных систем. Чем вызвано формирование пористой структуры в случае системы $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ (рис. 3,17 и 3.18, стр. 75) при термической обработке выше и ниже температуры эвтектики?

4. На концентрационных зависимостях проводимости от парциального давления кислорода в биполярных координатах в области доминирования дырочной проводимости следовало бы рассчитать тангенс угла наклона и сопоставить полученные величины с моделями дефектообразования.

5. При приведении импедансных спектров, в особенности, где наблюдаются несколько релаксационных процессов, следовало бы указать несколько характеристических частот. В случае использования эквивалентной электрической схемы, описывающей процессы ионного транспорта в объеме и по границам зерен (например, для спектров, приведенных на рис. 3.31, стр. 90), каковы были расчетные величины емкостных параметров для объемной и зернограничной составляющих?

6. При обсуждении природы композиционного эффекта и построении данных концентрационной зависимости проводимости от состава следовало бы использовать классическое представление данных в координатах $\lg(\sigma/\sigma_0)$ в зависимости от ϕ , где σ – проводимость композиционного состава, σ_0 – проводимость матричной фазы, ϕ – объемная доля фазы добавки в композиционном составе.

7. В заключительной части работы следовало сопоставить полученные результаты по проводимости для исследованных композиционных составов как

между собой, так и с литературными данными для других перспективных протон-проводящих материалов, например, представив их в виде таблицы.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, выполненного на высоком научном уровне. Диссертация соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела (химические науки) и отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор работы, Матвеев Егор Станиславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств
отдела функциональных материалов для химических источников энергии
ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН

 Лысков Николай Викторович

13.06.2023

Контактные данные:
тел.: +7 (496) 522-16-14, e-mail: lyskov@icp.ac.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 1.4.15. Химия твердого тела

Адрес места работы:
142432, Московская область, город Черноголовка, проспект академика Семенова, 1,
ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Тел.: +7 (496) 522-16-14; e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Согласен на обработку персональных данных.

 Лысков Николай Викторович

Подпись Н.В. Лыскова заверяю.
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук



Б.Л. Психа