

## ОТЗЫВ

официального оппонента Денисовой Татьяны Александровны на диссертационную работу Бедарьковой Анжелики Олеговны на тему «Ионный ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) транспорт в допированных сложных оксидах на основе  $BaLaInO_4$  со структурой Раддлесдена-Поппера», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа Бедарьковой Анжелики Олеговны посвящена **актуальной** теме поиска перспективных твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Такими материалами могут стать сложные оксиды с блочно-слоевой структурой Раддлесдена-Поппера, многие из которых характеризуются высокими значениями проводимости по ионам кислорода,  $O^{2-}$ , и водорода,  $H^+$ .

В работе представлены результаты комплексного исследования влияния на ионную проводимость факторов допирования состава  $BaLaInO_4$  ионами разного заряда и размера, что приводит к образованию вакансий кислорода (акцепторное допирование ионами  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) или «дополнительным» междуузельным кислородом (донорное допирование ионами  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ).

Автора отличает четкость в постановке задач и скрупулезность как при синтезе и аттестации полученных материалов, так и при анализе их свойств. Несомненным достоинством работы является использование большого количества высокоинформативных и современных методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, колебательная спектроскопия (инфракрасная и комбинационного рассеяния света), дифференциальная сканирующая калориметрия с использованием масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов, методы определения электропроводящих характеристик. Особо хотелось бы отметить тщательность проведения эксперимента по установлению особенностей проводимости в различных газовых средах с контролируемым содержанием кислорода и паров воды. Благодаря большому количеству взаимодополняющих методов полученные экспериментальные данные являются **надежными и достоверными**.

Диссертационная работа Бедарьковой А.О. по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата химических наук. Работа состоит из введения, 5

глав, заключения и списка литературы, содержащего 171 библиографическую ссылку. Текст работы изложен на 140 страницах, включает 65 рисунков и 26 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.

Значительная часть результатов получена автором **впервые**:

– синтезированы новые твердые растворы  $\text{BaLa}_{1-x}\text{M}_x\text{InO}_{4-0.5x}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и  $\text{BaLaIn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{4+y}$  ( $\text{M}=\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) и определены области их гомогенности;

– установлено влияние размера, заряда и количества допирующего иона на структурные характеристики и проводящие свойства твердых растворов на основе  $\text{BaLaInO}_4$ , которые зависят от состава газовой фазы (наличия и давления кислорода и паров воды); показано, что в сухой атмосфере соединения обладают ионно-электронной проводимостью;

– все полученные составы способны к диссоциативному поглощению паров воды с образованием энергетически неэквивалентных гидроксогрупп, а потому протонная проводимость во влажной атмосфере для этих соединений при температурах ниже  $450^\circ\text{C}$  является преобладающей;

– варьирование концентрации допанта позволило установить, что наибольшие значения кислородно-ионной и протонной проводимости характерны для области малых концентраций допанта ( $x \leq 0.1$ ).

Представленная исследовательская работа, выполненная А.О. Бедарьковой, обладает новизной и имеет определенное **теоретическое и практическое значение**. Состав  $\text{Ba}_{1.1}\text{La}_{0.9}\text{InO}_{3.95}$  может быть предложен в качестве электролита для ТОТЭ. Несомненным достоинством такого электролита является его совместимость с хорошо известными электродными материалами со структурой Раддлсдена-Поппера, в частности,  $\text{Li}_2\text{NiO}_4$ . Продолжение работ в данном направлении может служить основой для создания новых электрохимических устройств. Кроме того, результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии и электрохимии.

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания**:

1) Известно, что для барийсодержащих перовскитов существует проблема низкой химической устойчивости к парам воды и углекислого газа. Была ли проведена оценка химической устойчивости к парам воды и  $\text{CO}_2$  для

исследуемого сложного оксида  $BaLaInO_4$ ? Обращаю внимание, что на РФЭС – спектрах 1s состояний углерода (рис.3.8e) наблюдается две линии, одна из которых при  $\approx 289$  эВ может относиться к углероду в карбонатной группе (В тексте диссертации обсуждение рисунка 3.8e отсутствует).

2) Было ли исследовано влияние допирования на химическую устойчивость исследованных твердых растворов? Влияет ли на устойчивость тип допирования (донорный / акцепторный)?

3) Как проводился контроль (и проводился ли он) за поглощением влаги из воздуха в экспериментах по регистрации колебательных спектров (ИК и КР)?

4) При изучении процессов гидратации сложного оксида  $BaLaInO_4$  экспериментально полученная величина водопоглощения является достаточно большой не смотря на то, что отсутствуют структурные вакансии кислорода (аналогия с перовскитоподобными сложными оксидами). Автор предполагает механизм диссоциативного поглощения паров воды в свободное пространство солевого слоя. Какие существуют экспериментальные доказательства данного предположения?

5) При рассмотрении колебательных спектров (ИК или КР) автор использует термин «сигнал» для описания колебательных мод, тогда как в научной литературе принято использовать именно последний термин «моды», либо «линии» для КР-спектров или «полосы поглощения/отражения» в ИК-спектроскопии.

6) На рисунке 5.18 отсутствуют обозначения составов для приведенных кривых.

7) Стилистическая ошибка на стр. 44 текста диссертации: «Морфологию поверхности и химического состава.... изучали с помощью...»

Изложенные вопросы и замечания в целом не снижают положительного впечатления от диссертационной работы, которая логично выстроена по содержанию и написана грамотным научным языком.

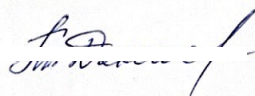
### **Заключение**

Диссертационная работа Бедарьковой Анжелики Олеговны на тему «Ионный ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) транспорт в допированных сложных оксидах на основе  $BaLaInO_4$  со структурой Раддлесдена-Поппера» представляет собой законченное научное исследование. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным целям и задачам. Защищаемые положения обоснованы. Разделы работы взаимосвязаны, выводы находятся в соответствии с полученными автором результатами. По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Материалы диссертации опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

**Диссертационная работа 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. Полагаю, что Бедарькова Анжелика Олеговна заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент

 Т.А. Денисова

Сведения об официальном оппоненте:

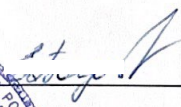
Денисова Татьяна Александровна,  
доктор химических наук, старший научный сотрудник,  
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91  
Телефон: +7-343-3745219.  
Факс: (343)374-44-95  
Эл.почта: [secretary@ihim.uran.ru](mailto:secretary@ihim.uran.ru)

«31» января 2019 г.

Подпись Денисовой Т.А. заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

  
Е.А. Богданова

«31» января 2019 г.

