

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Бедарьковой Анжелики Олеговны

«Ионный (O^{2-} , H^+) транспорт в допированных сложных оксидах на основе $BaLaInO_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертационная работа А.О. Бедарьковой посвящена синтезу и исследованию кислород- и протон-проводящих оксидов. Используются фазы Раддлесдена-Поппера $BaLaInO_4$ с различным типом допирования – акцепторным и донорным. Ставилась задача поиска новых протонных проводников с улучшенными характеристиками – химически устойчивых, с высокой ионной проводимостью. Эти материалы могут быть использованы как электролиты для твердооксидных топливных элементов. Таким образом, тема работы, несомненно, **актуальна**. Это подтверждается поддержкой работы грантом Президента РФ № МК-24.2019.3.

Достоверность результатов обусловлена применением комплекса взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных и их согласием с имеющимися литературными данными, применением современного экспериментального оборудования и методов. **Апробация работы:** результаты работы представлены на 13 международных и российских конференциях, опубликованы 24 тезисов докладов и 10 статей в международных и российских научных рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 171 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, степень разработанности темы, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов и выводов, приведены сведения об апробации, публикациях и личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

В первой главе приводятся общие сведения о кристаллической структуре и протонном переносе оксидов со структурами перовскита, флюорита, пироклора, слоистых перовскитов, а также фаз со структурой Раддлесдена-Поппера, для последних рассмотрены квазихимические уравнения акцепторного и донорного допирования, процессы гидратации и переноса кислорода. Обосновываются цель и задачи работы.

Во второй главе описаны используемые методы: синтез образцов, в том числе гидратированных; определение плотности методом гидростатического взвешивания, порошковая рентгенография для анализа фазового состава и

уточнения структурных параметров; анализ химического состава с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для уточнения химического состава и анализа электронного состояния атомов; комбинационное рассеяние света для анализа локальных состояний структуры; метод ИК-спектроскопии для определения формы кислородно-водородных групп в структуре оксидов; метод термического анализа, совмещенный с масс-спектрометрией для определения водопоглощения; измерение электрических свойств с помощью импедансной спектроскопии.

В третьей главе приведены результаты изучения кристаллической структуры и морфологии полученных материалов. Показано, что как при акцепторном, так и при донорном допировании происходит увеличение элементарной ячейки в базисной плоскости (ab). При гидратации для всех соединений симметрия понижается от ромбической до моноклинной. Анализ КР-спектров для донорно- и акцепторно-допированных составов выявил особенности их структуры при допировании. В результате установлено, что оба типа допирования приводят к появлению кислородных дефектов – кислородных вакансий и междоузельного кислорода, расширению элементарной ячейки и уменьшению наклона кислородных октаэдров.

В четвертой главе рассмотрены процессы водопоглощения и формы кислородно-водородных групп в допированных оксидах. Показано, что для всех материалов процесс дегидратации происходит в три стадии из-за наличия ОН-групп с различными энергиями связи О-Н.

В пятой главе представлены результаты анализа электрических свойств при варьировании температуры и парциальных давлений $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2} . При измерении свойств контролируется влажность. Выделены вклады ионной и электронной составляющих в процесс переноса, рассчитаны числа переноса протонов, проанализировано влияние концентрации примеси, получены концентрационные зависимости кислородно-ионной проводимости и энергий активации для донорных и акцепторных твердых растворов.

Особое внимание привлекает следующие **впервые полученные результаты**:

1. При использовании данных комбинационного рассеяния, ДСК с масс-спектроскопией и результатов рентгенографии, автором установлено, что единственной формой вхождения воды при гидратации всех рассматриваемых материалов являются энергетически неэквивалентные ОН⁻группы.

2. Показано, что в оксиде BaLaInO_4 независимо от типа допирования (донорное или акципторное) увеличивается кислородно-ионная проводимость для концентрации примеси 5 – 10 моль.%. В этом же диапазоне составов увеличивается подвижность протонов.

Эти и другие результаты обладают **практической значимостью**.

По диссертации и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания**:

1) Каким методом определяли параметры элементарной ячейки образцов (данные таблиц 3.3, 3.8 диссертации) Если это метод Ле Бейла, то каковы достигнутые факторы достоверности?

2) На рентгенограмме образца $BaLaInO_4$ (рис. 3.1 диссертации) присутствует небольшой дифракционный пик вблизи угла рассеяния ~ 17 град. Чем он вызван?

3) В таблицах 3.7 и 3.14 последний знак для приведенных величин указан в скобках. Это погрешность? Если так, то погрешность средней длины связи не может быть меньше погрешностей усредняемых величин, как это указано в таблице 3.7 для длины связи $\langle In-O \rangle$. Если цифра в скобках - не погрешность, то какова погрешность определения длин связей?

4) На стр. 54 автор, анализируя данные таблицы 3.7, предполагает, что уменьшение длины связи $\langle Ba/Sr/La - O_2 \rangle$ происходит из-за появления вакансий кислорода. Аналогично, рассматривая донорное допирование, предполагается появление междоузельного кислорода и локализация его в слое каменной соли (стр. 63). Эти предположения следовало бы подтвердить с помощью нейтронографии.

5) В таблицах 3.4 и 3.6 приведены координаты атомов, определенные с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм. Отсутствуют сведения о достигнутых факторах расходимости. Каковы величины этих факторов: R_B , wR_p , параметр качества подгонки χ^2 ?

6) В диссертации не приводятся рентгенограммы твердых растворов $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$. Сложно судить, насколько однофазны полученные образцы.

7) Контролировали ли каким-либо способом содержание кислорода в образцах? Видимо, данные о кислородной стехиометрии на рис. 6.1 (стр. 117) получены из условия электронейтральности, пренебрегая изменением концентрации электронных носителей заряда. Содержание кислорода, по крайней мере качественно, следовало бы определять экспериментально.

8) Для гидратированных образцов применена пространственная группа $P2/m$ моноклинной сингонии. Какие основания для выбора именно этой группы?

9) Анализируя данные таблицы 3.8 (стр. 55) автор указывает, что при изменении концентрации твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$ «изменение параметров решетки происходит в соответствии с правилом Вегарда: монотонный рост параметров и объема ячейки происходит вследствие замещения ионов La^{3+} ионами Ba^{2+} , характеризующихся большим ионным радиусом...». Во-первых, закон Вегарда говорит о линейной, а не монотонной зависимости параметра ячейки от состава твердого раствора. Линейная (не монотонная) зависимость объема ячейки от состава – это закон Ретгерса. Во-вторых, всего по четырем точкам, вообще говоря, линейную зависимость подтвердить сложно. В-

третьих, для с-параметра эта зависимость совершенно точно нелинейная (см. рисунок ниже).

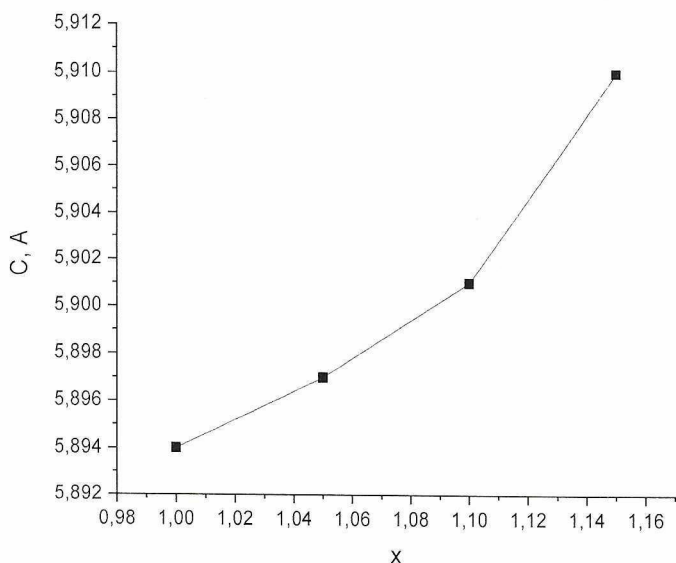


Рисунок 1 - Параметр элементарной ячейки c (Å) в зависимости от состава твердого раствора $Ba_{1+x}La_{1-x}InO_{4-0.5x}$, по данным таблицы 3.8 диссертации.

10) В таблице 3.13 координаты атомов кислорода указаны с точностью четырех знаков после запятой, что весьма сомнительно. Особенно при отсутствии сведений о достигнутых факторах достоверности.

11) На рис. 5.3, 5.5 и др. автор интерпретирует наклонный участок зависимости логарифма электропроводности от логарифма парциального давления кислорода как преобладание электронной проводимости, а участок, на котором электропроводность не зависит от pO_2 как доминирование кислородно-ионной проводимости. Однако последнее может быть и следствием фазового расслоения в образце, когда при изменении pO_2 меняются доли двух фаз постоянного состава. Данных рентгенографии при изменении температуры и парциального давления кислорода автор не приводит. Каковы аргументы однофазного состояния?

12) На рис. 5.17 приведены температурные зависимости электропроводности для твердых растворов $BaLaIn_{1-x}Ti_xO_{4+0.5x}$ в сухом воздухе и сухом аргоне. Данные ДСК для сухого воздуха и сухого аргона в работе нет. Как можно убедиться, что в рассматриваемом диапазоне температур ($\sim 500 - 800$ К) не происходит изменения состава образца из-за изменения содержания кислорода?

Высказанные замечания не затрагивают сделанных в работе выводов и не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Содержание автореферата вполне отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертационная работа А.О. Бедарьковой представляет собой завершенное научное исследование, содержащее решение научной задачи изучения взаимосвязи структуры и электрохимических свойств сложных оксидных систем, данная задача важна для развития химии твердого тела и кристаллохимии. Считаю, что работа

соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор Бедарькова Анжелика Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
статистики и кинетики процессов Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института металлургии УрО РАН



Титова Светлана Геннадьевна
31.01.2024

Почтовый адрес:
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
Тел. +7 343 232-90-75
E-mail: sgtitova@mail.ru

Подпись д.ф.-м.н. С.Г. Титовой заверяю:
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Котенков П.В.

