

## ОТЗЫВ

официального оппонента Уварова Николая Фавстовича 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 Бедарьковой А.О. посвящена комплексному исследованию структуры и физико-химических свойств допированных сложных оксидов на основе  $BaLaInO_4$  с блочно-слоевой структурой, особое внимание уделено изучению кислородно-ионного и протонного транспорта. Материалы, обладающие высокими значениями ионной (кислородно-ионной и протонной) проводимости, являются ключевым компонентом многих электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, электролизеров, газовых сенсоров и т.д. Существующие на сегодняшний день электролитные материалы, обладают структурой перовскита, и не в полной мере удовлетворяют требованиям к их эксплуатации в электрохимических устройствах, что стимулирует активный интерес исследователей в этом направлении. Поэтому, исследование других структурных типов, таких как структуры Раддлесдена-Поппера, с точки зрения реализации в них протонной проводимости является **актуальной и практически значимой** материаловедческой задачей.

**Цель** диссертационной работы заключалась в установлении влияния акцепторного и донорного допирования на транспортные свойства в блочно-слоевом сложном оксиде  $BaLaInO_4$ , обладающим структурой Раддлесдена-Поппера.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 171 наименования и изложена на 140 страницах. Работа содержит 26 таблиц и 65 рисунков.

**Во введении** сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** на основе анализа литературных источников по протонпроводящим сложным оксидам различных структурных типов сформулировано заключение об актуальности исследования протонного транспорта в блочно-слоевых сложных оксидах.

**Во второй главе** детально описаны используемые экспериментальные методы получения и исследования образцов.

**В третьей главе** изучены особенности кристаллической структуры допированных соединений на основе  $BaLaInO_4$ , приведены исследования морфологии поверхности и количественного состава образцов. Доказано, что допирование приводит к значимому увеличению размера слоя, характеризующегося структурным типом каменной соли.



**В четвертой главе** представлены и проанализированы результаты термогравиметрического анализа гидратированных соединений на основе  $BaLaInO_4$  и выявлено, что все образцы способны к обратимому диссоциативному растворению паров воды, установлены концентрационные зависимости водопоглощения образцов. С помощью анализа ИК-спектров доказана форма нахождения протонов в структуре.

**Пятая глава** посвящена исследованию транспортных свойств акцепторно- и донорно-допированных сложных оксидов на основе  $BaLaInO_4$  в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и паров воды. Показано, что все исследуемые соединения обладают протонной проводимостью при  $T < 700$  °С. Проведен анализ влияния концентрации допанта на кислородно-ионную и протонную проводимость. Установлено, что введение малых концентраций допанта приводит к росту ионной проводимости до 2 порядков величины.

**В заключении** обобщены экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, обсуждаются факторы, влияющие на величину ионной проводимости как при донорном, так и при акцепторном допировании сложного оксида  $BaLaInO_4$ .

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

- данные рентгеноструктурного анализа о влиянии акцепторного и донорного допирования на структурные характеристики сложного оксида  $BaLaInO_4$ ;
- данные о морфологии поверхности и катионном составе керамических образцов на основе  $BaLaInO_4$ ;
- данные о возможностях обратимой диссоциации водяного пара в кристаллической решетке исследуемых сложных оксидов;
- данные об удельной электропроводности для акцепторно- и донорно-допированных образцов при варьировании условий внешней среды;
- анализ факторов, влияющих на величину кислородно-ионной и протонной проводимости сложного оксида  $BaLaInO_4$ .

Диссертация Бедарьковой А.О. представляет собой завершенное научное исследование. Применение взаимодополняющих методов исследования, выполненных с помощью современного оборудования (рентгенография, электронная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионный микроанализ, ТГ и ДСК в сочетании с масс-спектрометрией, ИК- и КР-спектроскопия, спектроскопия электрохимического импеданса) позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**, а сформулированные выводы — **обоснованными**.

**Автореферат** представляет собой краткое содержание диссертационной работы и в полной мере соответствует ей по логике изложения и обсуждения основных результатов.

В связи с вышесказанным, установление влияния акцепторного и донорного допирования на кислородно-ионный и протонный транспорт в



блочно-слоевых сложных оксидов представляет несомненную теоретическую значимость работы.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 10 статей, опубликованных в высокорейтинговых международных научных журналах.

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие вопросы и замечания:

1. При обсуждении изменения объема в результате допирования или гидратации более полезно было бы сравнивать не только объем элементарной ячейки, но и изменение относительного молярного объема вещества, что важно для практического использования материала в условиях переменной влажности.
2. Не ясно, как были определены значения емкостей  $10^{-11}$  Ф и  $10^{-8}$  Ф, если в эквивалентную схему вместо емкостей входят элементы постоянной фазы СРЕ (см. Рис. 5.1.)?
3. В области высоких значений парциального давления кислорода в общую проводимость чистого  $BaLaInO_4$  вносит существенный вклад дырочная проводимость. В случае донорно-допированных образцов концентрация дырок будет возрастать пропорционально концентрации вводимых вакансий (в соответствии с уравнением 5.2), что приводит к симбатному росту как кислородной, так и дырочной проводимости. С другой стороны, введение акцепторных примесей должно (в соответствии с уравнением 5.1) приводить к росту концентрации междоузельных анионов, уменьшению концентрации дырок и к подавлению дырочной проводимости. Однако, вместо этого акцепторное допирование приводит к росту дырочной проводимости. В чем причина такого несоответствия?
4. В работе предполагается, что причиной снижения проводимости (как кислород-ионной, так и протонной) при высокой концентрации добавок является снижение подвижности носителей вследствие образования кластеров. Почему не рассматривается возможность снижения проводимости за счет уменьшения концентрации подвижных дефектов в результате образования ассоциатов, а не за счет снижения подвижности?
5. Имеется небольшое количество неточностей и неудачных выражений: «акцепторного замещения ионов  $Ce^{4+}/Zr^{4+}$ » (с.10); «мнимая емкость» (с.48); неправильная подпись к оси абсцисс на рисунке 1.14; явно ошибочные значения  $m_{гидр}$  и  $m_{нас}$  для  $BaLaInO_4$  в таблице 2.2. На рисунках 3.2 и 3.7 приведены изображения частиц, а не поверхности порошков; не ясно, зачем на рисунке 3.8 (г) приведен спектр РФС атомов углерода C1s, если он в тексте никак не обсуждается; не понятно, что такое «колебания связей металл- $VO^{2+}$ » (с.74)? В тексте используется неудачное выражение «солевой слой».

Указанные замечания не являются существенными и не снижают общего благоприятного впечатления, которое производит работа. Диссертация Бедарьковой А.О. представляет собой завершенное научное



исследование, выполненное по актуальной тематике. Полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и обладают теоретической и практической значимостью. Разделы работы взаимосвязаны, выводы находятся в соответствии с полученными автором результатами. Таким образом, диссертационная работа соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела и отвечает требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор работы, Бедарькова Анжелика Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Уваров Николай Фавстович

19.01.2024

доктор химических наук (1.4.15. Химия твердого тела), доцент, главный научный сотрудник лаборатории ионики твердого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Почтовый адрес: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Телефон: +7(383)233-24-10

Эл. почта: [uvarov@solid.nsc.ru](mailto:uvarov@solid.nsc.ru)

Подпись Уварова Н.Ф. заверяю:

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Доктор химических наук

Т.П. Шахтшнейдер

