

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Егоровой Анастасии Вячеславовны

**«ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕРОВСКИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$, ГДЕ $\text{M}^{3+}=\text{Al, Sc, In}$
(СИНТЕЗ, ГИДРАТАЦИЯ, ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ)»**,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Егоровой А.В. посвящена исследованию кристаллической структуры и транспортных свойств сложнооксидных материалов с кислородно-ионной и протонной типами проводимости. Подобные материалы являются ключевым компонентом целого ряда электрохимических устройств. Поиск новых материалов с более высокими транспортными свойствами и высокой химической стабильностью является актуальной задачей для создания твердооксидных топливных элементов, эффективно работающих при средних температурах. К настоящему моменту в литературе среди соединений со структурой перовскита в основном описаны допированные BaCeO_3 и BaZrO_3 , проявляющие высокую протонную проводимость. Перовскиты на основе LaMO_3 ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$) являются менее изученным классом соединений. Разработка новых материалов, не содержащих щелочноземельного компонента в А- или В- подрешетке кристаллической структуры, является перспективным направлением исследований. В связи с этим, задача по установлению взаимосвязи между составом, кристаллическим строением и кислород-ионной/протонной проводимостью новых цинксодержащих кислород-дефицитных материалов, допированных в В-подрешетку, является **актуальной и практически значимой**.

Представленные в диссертационной работе Егоровой А.В. результаты обладают **научной новизной**. Впервые синтезированы твердые растворы $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) и $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($0 \leq y \leq 0.07$), а также кислород-дефицитные соединения состава $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($\text{M}^{3+}=\text{Al, Sc, In}$) со структурой перовскита. Изучены особенности их кристаллического строения. Установлены закономерности влияния концентрации допанта, температуры, парциальных давлений кислорода и паров воды на транспортные свойства новых фаз. Показано, что в атмосфере с низким парциальным давлением паров воды и при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм полученные твердые растворы обладают смешанным ионно-дырочным типом проводимости во всем исследуемом интервале температур, а доминирование кислород-ионного транспорта реализуется ниже ~ 450 °С. Доказано, что фазы $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($\text{M}^{3+}=\text{Al, Sc, In}$) являются ионными проводниками ниже ~ 500 °С с близкими значениями электропроводности. Выявлено, что все исследованные фазы, кроме алюминатов, проявляют способность к гидратации. В работе предложена концепция

оценки возможности инкорпорирования воды из газовой фазы и способности к протонной проводимости в перовскитах $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($\text{M}^{3+}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$). Показано, что протонный транспорт не реализуется в фазах с величиной эффективного радиуса кислородных вакансий меньше $\sim 1.35 \text{ \AA}$. Предложенная стратегия введения цинка в В-подрешетку сложных оксидов позволяет синтезировать химически устойчивые материалы и получить высокоплотную керамику без использования высоких температур спекания.

В диссертационной работе был использован комплекс современных высокоточных методов исследования, такие как рентгеновская дифракция, метод сканирующей электронной микроскопии, метод электрохимического импеданса, метод ЭДС, метод термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопия и метод динамического рассеяния света. Применение указанных современных методов исследования обосновывается поставленными в работе задачами. **Достоверность** полученных в работе экспериментальных результатов вытекает из непротиворечивости данных, полученных с использованием различных методов, а также из сопоставления результатов, полученных в настоящем исследовании, с ранее опубликованными литературными данными.

Апробация работы. Основные положения работы были опубликованы в соавторстве в шести статьях в научных российских и зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus и WoS, а также достаточно полно докладывались и обсуждались в форме устных и стендовых докладов на 16 всероссийских и международных конференциях.

Структура и основное содержание работы. Диссертация Егоровой А.В. состоит из введения, восьми глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 171 страницах, включает 116 рисунков и 24 таблицы. Список литературы содержит 237 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: закономерности кислород-ионного и протонного транспорта в структуре перовскита; структурные и транспортные свойства перовскитов состава LaMO_3 ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$); транспортные характеристики допированных в А- или В-подрешетку и содопированных сложнооксидных фаз; обсуждены перспективы

создания многоподрешеточных структур. Также анализируются литературные сведения о цинксодержащих соединениях, их характеристики и применение.

Во второй главе описаны способы синтеза исследуемых образцов и их подготовки для исследования, а также методы анализа их фазового и химического состава, форм кислородно-водородных групп, микроструктуры, размера частиц порошков и плотности керамики, термических и электрических свойств. Приводится детальное описание методики измерения и расчета чисел переноса.

В третьей главе изучены свойства Zn-содержащих соединений на основе LaAlO_3 . Изучены условия их образования, структурные характеристики, фазовая и морфологическая стабильность. Подробно обсуждаются транспортные свойства синтезированных соединений, вычислены парциальные вклады в общую проводимость и рассчитаны ионные числа переноса. Показано, что кислород-ионная проводимость $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ и $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ выше на 3.5 и 4 порядка величины относительно базового состава LaAlO_3 .

В четвертой главе исследованы структурные и физико-химические свойства Zn-содержащих индатов лантана. Подтвержден их элементарный состав и выявлены особенности их микроструктуры. Установлено, что область гомогенности твердого раствора $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ находится в пределах $0 \leq y \leq 0.07$. Синтезирована новая фаза $\text{LaIn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$. Изучена возможность гидратации синтезированных фаз. Методом ИК-спектроскопии установлено существование протон-содержащих групп. Значительное внимание уделено рассмотрению электрических свойств в сухой и влажной атмосфере при варьировании парциального давления кислорода. Проанализирована протонная проводимость фазы $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$.

В пятой главе обсуждаются свойства LaScO_3 и $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$: синтез, структура, морфологические особенности, степень гидратации и природа кислородно-водородных групп. Детально анализируются транспортные свойства синтезированных фаз. Проведены расчеты чисел переноса и обсуждается протонная проводимость $\text{LaSc}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$.

В шестой главе проведен сравнительный анализ структурных, термических и электрических свойств вновь синтезированных фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$). Показано, что особенности структуры каждого из исследуемых образцов оказывают влияние на процессы гидратации и формирование протонных дефектов. Способность к гидратации определяется оптимальным пространством для расположения OH^- -группы в кристаллической решетке и в качестве критерия для оценки свободного пространства между полиэдрами предлагается использовать эффективный радиус вакансии кислорода.

В седьмой главе сопоставлена общая электропроводность цинкзамещенных твердых растворов, синтезированных в данной работе, с ранее опубликованными литературными данными для твердых растворов на основе алюмината и индата лантана. Выявлено, что наивысшие значения проводимости реализуются именно для содопированных образцов, для которых характерны как высокая концентрация дефектов, так и их высокая подвижность за счет больших размеров элементарной ячейки.

В восьмой главе рассмотрена химическая устойчивость цинксодержащих фаз на основе $\text{LaM}^{3+}\text{O}_3$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$). Установлено, что цинксодержащие образцы (как в больших концентрациях, так и в малых) являются химически устойчивыми в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм), в широком диапазоне p_{O_2} (10^{-20} -0.21 атм) и в атмосфере углекислого газа.

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

Диссертация Егоровой А.В. 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. LaAlO_3 кристаллизуется в наиболее стабильную при комнатной температуре ромбоэдрическую сингонию, пр. гр. $R\text{-}\bar{3}c$ (стр. 67). При допировании катионами цинка, Примесная фаза обнаружена только начиная с состава $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ при $x= 0.1$. Поэтому область гомогенности для твердых растворов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ была определена как $0 \leq x \leq 0.05$. С точки зрения определения области гомогенности – это верно. Однако твердый раствор состава $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$, обозначенный в работе как граница области гомогенности, кристаллизуется в кубическую сингонию с пр. гр. $Pm\text{-}\bar{3}m$ в отличие от матричной фазы LaAlO_3 . При рассмотрении фазовой диаграммы для данной системы, это может означать, что между LaAlO_3 и $\text{LaAl}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ может возникать двухфазная область. Хотя этот аспект является дискуссионным и требует дополнительного

исследования с применением более точных структурных методов (например, нейтронографических исследований), мы полагаем, что более корректно область гомогенности для твердых растворов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ следовало бы определить как $0 \leq x < 0.05$.

2. На стр. 80 приводится утверждение «В отличие от образца LAZ05, кислородные вакансии в фазе $\text{LaAl}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}[\text{V}^{\times}]_{0.25}$ не задаются акцепторным допированием и являются *структурным* дефектом, также, как в двойных перовскитах [163, 166].» Никаких других доказательств в работе не приводится. Это относится и к $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Sc}, \text{In}$). Для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ [163] и $\text{Ba}_4(\text{Ba}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$ [166] были выявлены сверхструктурные линии в рентгенограммах и структура описана пр. гр. *Fm-3m*. Однако, для синтезированных составов $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) обработка данных порошковой рентгеновской дифракции не выявила наличия сверхструктурных линий и попытки обработки рентгеновских данных в пр. гр. *Fm-3m* (с удвоенным параметром) не привели к какому-либо улучшению *R*-факторов. Следует привести дополнительные доказательства или комментарии в тексте работы для подтверждения корректности описания дефицита кислорода в кристаллической структуре фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) в виде структурных кислородных вакансий.
3. стр. 67: «Структурные параметры приведены в таблице 3.1», но название таблицы 3.1 на стр. 68 «Координаты атомов LaAlO_3 ».
4. В тексте диссертации следует использовать корректное обозначение пространственной группы: вместо *Pm3m* должно быть *Pm-3m* или *Pm $\bar{3}m$* .
5. В подписи к рисунку 4.25 отсутствует описание к иллюстрации в).
6. Рис. 6.8 (диссертация) и рис.20в (автореферат) – следовало бы указать в легендах рисунка значения для треугольников.
7. В работе встречаются неудачно сформулированные выражения и опечатки:
 - стр. 79 «Среди всех цинксодержащих перовскитов-алюминатов лантана максимальный рост проводимости наблюдается у»
 - стр. 83 «Рост электропроводности связан с появлением в структуре дефицита кислородной подрешетки.»
 - стр. 98 «... спектр состоит из двух неразрешившихся полуокружностей. »опечатки в диссертации на стр. 6, 77, 89, 106, 108, 114, 117, 145 (Таблица 8.1 и в тексте)
опечатки в автореферате: стр. 3, стр. 10 (Таблица 3), стр. 11 (Таблица 5).

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, Егорова Анастасия Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Коньшева Елена Юрьевна
11 июня 2024 г.

Доктор химических наук (1.4.15. Химия твердого тела), старший научный сотрудник.
Ведущий научный сотрудник лаборатории статики 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

