

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Егоровой Анастасии Вячеславовны на тему «Цинк-замещенные перовскиты на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ где $M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ (синтез, гидратация, ионный транспорт)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность темы исследования

Работа Егоровой А.В. посвящена синтезу и исследованию кислород-дефицитных цинксодержащих перовскитов, изучению их химической стабильности и электропроводящих свойств в зависимости от состава, а также определению возможности их использования в качестве протонпроводящих электролитов. Разработка новых протонпроводящих электролитных материалов, устойчивых по отношению к углекислому газу и парам воды (не содержащих щелочноземельных элементов) является важной и актуальной проблемой современного материаловедения. Исследования в области создания элементной базы распределённой энергетики на основе твердотельных оксидных систем соответствуют направлениям приоритетного развития науки, технологий и техники «Энергетика, энергосбережение, ядерная энергетика» (№8) и критической технологии «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику» (№ 15).

Целью работы являлось установление взаимосвязи между составом, кристаллическим строением и кислород-ионной/протонной проводимостью новых кислород-дефицитных цинксодержащих перовскитов на основе $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$, где $M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$. Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

- синтез новых фаз состава $\text{LaM}_{0.53}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$) и твердых растворов $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ и $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$;
- определение симметрии элементарной ячейки фаз и параметров решетки;
- исследование процессов гидратации, определение концентрации протонов, основных форм протонсодержащих групп;
- изучение электрических свойств образцов при изменении термодинамических параметров среды: температуры, парциального давления паров воды и кислорода; дифференциация проводимости на составляющие, определение ионных чисел переноса;
- оценка химической стабильности исследуемых фаз к углекислому газу и парам воды.

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечены использованием комплекса современных методов

исследования, применением сертифицированного оборудования, статистической обработкой результатов эксперимента, апробированных методов аттестации и воспроизводимостью экспериментальных данных, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей. Используемые в работе методология и методы исследования, кристаллохимические модели обоснованы и соответствуют задачам исследования.

Научная новизна работы определяется следующими достижениями:

1. Впервые синтезированы и кристаллографически охарактеризованы кислород-дефицитные соединения состава $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$) со структурой перовскита.
2. Впервые получены твердые растворы $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) и $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$ ($0 \leq y \leq 0.07$), определены границы областей гомогенности.
3. Доказана возможность стабилизации кубической структуры LaAlO_3 при допировании цинком.
4. Доказана способность полученных фаз к инкорпорированию протонов и установлены формы нахождения протонов в структуре. Определены концентрации протонов в зависимости от состава и температуры.
5. Установлены закономерности влияния концентрации допанта, температуры, парциальных давлений кислорода и паров воды на транспортные свойства новых фаз. Доказано, что фазы $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$) являются ионными проводниками ниже ~ 500 °С.
6. Доказана химическая устойчивость цинк-содержащих фаз в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) и CO_2 .
7. Выявлена взаимосвязь возможности появления протонной проводимости в перовскитах с величиной эффективного радиуса кислородных вакансий r_v ; в фазах с $r_v \leq 1.35$ Å протонный транспорт не реализуется.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- получены новые кислород- и протонпроводящие соединения и твердые растворы со структурой перовскита, что значительно расширяет круг объектов современного неорганического материаловедения для их использования в ТОТЭ;

- предложена стратегия введения цинка в структуру сложных оксидов как способ получения химически устойчивой и высокоплотной керамики без использования высоких температур спекания;

- получены фазы, рекомендуемые для их практического использования в качестве электролитов ТОТЭ, с величиной кислород-ионной и протонной проводимости 1×10^{-4} Ом⁻¹×см⁻¹ при 750 °С и $\sim 10^{-5}$ Ом⁻¹×см⁻¹ при 500 °С, соответственно;

- установленные закономерности ионного (O^{2-} и H^+) транспорта позволяют прогнозировать свойства потенциальных твердых электролитов и могут быть использованы в дальнейшем поиске перспективных фаз;

- полученные данные о структуре, термических и электрических свойствах исследованных перовскитов, как и установленные в работе закономерности могут быть внесены в соответствующие базы данных, справочные материалы и методические пособия.

Апробация результатов

Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, были представлены и обсуждены на международных и российских конференциях в устных и стендовых сообщениях: VII, VIII, IX Международные молодежные научные конференции: “Физика. Технологии. Инновации” (Екатеринбург, 2020, 2021, 2022); Всероссийская конференция с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Санкт-Петербург, 2018); XII Всероссийский симпозиум с международным участием “Термодинамика и материаловедение” (Санкт-Петербург, 2018); III, IV Байкальские материаловедческие форумы (Улан-Удэ, 2018, 2022); 14-ое, 15-ое, 16-ое Международные Соповещения “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2018, 2020, 2022); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); III Всероссийская конференция “Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам” (Новосибирск, 2019); XVIII Российская конференция “Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов” (Нальчик, 2020); Первый Всероссийский семинар “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике” (Нальчик, 2022); Молодежная научная конференция “Водородная энергетика сегодня” (Екатеринбург, 2023); IV Всероссийская конференция с международным участием “Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов” (Апатиты, 2023)

Публикации

Результаты диссертационной работы отражены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science, а также в более 15 тезисах докладов на отечественных и зарубежных научных мероприятиях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы. Материал изложен на 171 страницах, включая 24 таблицы, 116 рисунков и список цитируемой литературы из 237 наименований.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором рассмотрены особенности кристаллической структуры и физико-химические свойства

перовскитов и перовскитоподобных оксидных соединений с разнозарядными катионами в *A*- и *B*- катионных подрешетках, включая известные цинксодержащие соединения. В конце главы приведено обоснование выбора объектов и постановка задачи исследования.

Во **второй главе** подробно описаны методики синтеза соединений, а также методы аттестации и исследования их функциональных свойств. Представлено использованное для исследований оборудование, методы и программное обеспечение для структурного анализа. Подробно описаны способы получения гидратированных образцов и создания и контроля сухой и влажной атмосферы, значения pO_2 при исследовании транспортных свойств и дифференциации типов носителей заряда.

В **третьей, четвертой, пятой главах** приводятся результаты синтеза, аттестации и исследования строения и физико-химических свойств фаз на основе $LaAlO_3$ ($LaAl_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ ($0 \leq x \leq 0.05$) и $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$), $LaInO_3$ ($LaIn_{1-y}Zn_yO_{3-1/2y}$ ($0 \leq y \leq 0.07$) и $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$), $LaScO_3$ ($LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$), соответственно. Установлены области гомогенности соответствующих твердых растворов, охарактеризованы впервые выделенные индивидуальные фазы с эквимольным содержанием цинка и *p*-элемента в *B*- подрешетке. Обсуждаются электропроводящие свойства цинксодержащих соединений в зависимости от pO_2 , температуры, в сухой и влажной атмосфере. Представлены результаты изучения склонности к гидратации и транспортных свойств соединений, данные об общей, ионной, электронной и протонной проводимостях в диапазоне температур 400-900 °С.

В **шестой главе** представлено сопоставление данных по структуре, гидратации и электропроводности соединений $LaAl_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$, $LaIn_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$ и $LaSc_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$. Обсуждается возможность использования эффективного радиуса вакансии кислорода как критерия для оценки свободного пространства между полиэдрами и как критерия способности к гидратации фаз с разными катионами в *A*- и *B*- подрешетках и, соответственно, протонной проводимости.

В **седьмой главе** представлены результаты сопоставления общей электропроводности цинк-замещенных твердых растворов и замещенных другими атомами твердых растворов на основе алюмината и индата лантана. Показан лучший эффект увеличения электропроводности при замещении *p*-элемента цинком.

В **восьмой главе** представлено исследование химической устойчивости цинксодержащих фаз на основе исследуемых перовскитов. Методом РФА установлена сохранность структуры соединений к гидролизному разложению и термообработке при 500 °С в течение 10 часов в смеси газов CO_2 – воздух.

Показано, что введение цинка в структуру исследуемых перовскитов сохраняет химическую устойчивость к CO_2 .

В целом материал работы изложен ясно, логично и убедительно, ощущается внутреннее единство исследования и корректность в подходе и обеспечении условий эксперимента, обсуждении полученных результатов и выводах. По совокупности приведенных в диссертации результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные задачи решены и **поставленная в работе цель достигнута**. Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены. Текст написан стилистически хорошим и понятным языком. **Содержание автореферата** в полной мере соответствует содержанию **диссертационной работы**, её идеям и выводам. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В литературном обзоре (стр.26-27, рис. 1.14б, 1.15) при сравнении проводимости допированных алюминатов с недопированным соединением предпочтительнее указать величины электропроводности, а не порядки.

2. В таблице 2.2 только для соединений на основе алюмината лантана синтез начинается с $700\text{ }^\circ\text{C}$. С чем это может быть связано?

3. Могут ли образовываться твердые растворы для полученных индивидуальных фаз $\text{LaM}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ с эквимольным содержанием цинка и р-элемента?

4. Как условия прессования и спекания могут влиять на электропроводность? По таблице 3.3 сложно установить корреляции даже с плотностью образцов (между условиями прессования и спекания, между плотностью и проводимостью). Почему при синтезе индийсодержащих соединений термообработка составляла 24 часа (стр. 97, таб. 4.6)?

5. Почему протонный перенос в твердом растворе LIZ07 лучше, чем в индивидуальной фазе LIZ50, хотя параметры $V_{\text{св}}$ и r_v для LIZ50 заметно выше? На стр. 84 высказано предположение, что в LAZ50 подвижность дефектов увеличивается за счет большего свободного объема - $V_{\text{св}}$. Не вполне понятно, почему большее количество вакансий кислорода у LIZ50 уменьшает их подвижность (стр.106).

6. Требуется пояснение образования в структуре перовскита полиэдра $[\text{BO}_4]$.

7. В таб. 4.5 концентрация кислорода представлена в масс.%. Было бы более уместно сравнивать в ат.%, как в случае содержания катионов в таб.4.4.

8. В незначительном количестве отмечены опечатки (например, на стр. 72 «упорядочение В-катионов», 74, 2-я строка, стр. 77, 2 абзац «на проявляется»).

Все замечания не затрагивают принципиальные положения диссертационной работы, носят дискуссионный характер, не умаляют её научной ценности и не влияют на общую положительную оценку.

Тема диссертации, её цели и решенные задачи соответствуют заявленной научной специальности. **Результаты**, полученные в ходе диссертационной работы, **удовлетворяют необходимым критериям** воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений. Научные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и достоверны.

С результатами работы следует ознакомить научные коллективы Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), коллективы Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка) и МГУ им. М.В. Ломоносова.

Заключение

Диссертационная работа Егоровой А.В. является законченным научным исследованием, посвященным актуальной проблеме научного обоснования разработки протонпроводящих электролитических материалов устойчивых по отношению к углекислому газу и парам воды. По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов и объему экспериментальных исследований представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п.9 «**Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ**», а её автор Егорова Анастасия Вячеславовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (отрасль науки – химия).

Пийр Ирина Вадимовна, д.х.н. (02.00.21 – Химия твердого тела), доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

167000, г. Сыктывкар,

ул. Первомайская, д. 48;

тел: (8212) 21-99-21;

e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

13.06.2024

Подпись И.В. Пийр заверяю
ученый секретарь Института химии
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.х.н.



И.В. Ключкова