

## ОТЗЫВ

официального оппонента Ярошенко Федора Александровича  
на диссертационную работу

**Егоровой Анастасии Вячеславовны**

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

Диссертационная работа Егоровой Анастасии Вячеславовны посвящена **актуальной** теме поиска перспективных твердых электролитов, не содержащих в своем составе щелочноземельных компонентов (alkaline earth elements free strategy) для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). К таким материалам относят перовскиты состава  $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$  где ( $M^{+3} = \text{Al, Ga, Sc, In}$  и др.) при этом  $\text{LaGaO}_3$  и  $\text{LaAlO}_3$  допированные проявляют преимущественно кислород-ионную проводимость, в то время как в  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{LaInO}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$  и  $\text{LaYbO}_3$  наблюдается наличие протонной проводимости.

В работе представлены результаты комплексного исследования влияния иона  $\text{Zn}^{2+}$ , вводимого в В-подрешетку  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{LaInO}_3$  на структуру и кислород-ионную/протонную проводимость новых кислород-дефицитных цинксодержащих соединений. В широких интервалах температур, парциальных давлений кислорода и паров воды определены проводящие характеристики допированных фаз, часть из которых была получена впервые.

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, дополняющих друг друга и современных методов исследования: атомно-эмиссионный анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, термогравиметрический анализ с использованием масс-спектрометрического анализа 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 Егоровой А. В. по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата химических наук. Диссертационная работа состоит из введения, восьми глав, основных выводов и списка литературы, содержащего 237 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 171 страницах, включает в себя 116 рисунков и 24 таблицы.

Во введении 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, публикации, личный вклад автора, и структура и объем диссертации.

В первой главе приводится литературный обзор, в котором описана структура типа перовскита и общие закономерности кислородного и протонного транспорта в ней. Автор сделал подробное описание структурных и транспортных характеристик материалов на основе алюмината, скандата и индата лантана, а также их допированных и содопированных форм.

Во второй главе описана методика эксперимента, синтез исследуемых образцов, установление фазового состава методом рентгеновской дифракции, установление химического состава атомно-эмиссионным методом, определение кислорода методом карботермического сжигания в инертной атмосфере, определение относительной плотности полученных образцов, исследование морфологии методом СЭМ, определение размера частиц методом динамического светорассеяния, определение состава протонсодержащих группировок методом ИК-спектроскопии, измерение электро- и ионной проводимости методом импедансной спектроскопии и определение протонных чисел методом ЭДС.

В третьей главе приводится описание синтеза, фазовой и морфологической аттестации образцов  $\text{LaAlO}_3$ , электропроводности при различных парциальных давлениях кислорода и температурах. Показано формирование однофазных образцов при содержании ионов цинка 5 и 50 ат. %. Проведено разделение общей электропроводности на ионную и электронную составляющие, определены энергии активации проводимостей.

В четвертой и пятой главах описаны синтез, фазовая и морфологическая аттестация твердых растворов на основе индата и скандата

лантана, допированных ионами цинка. Приведены и проанализированы данные по электропроводности при различных парциальных давлениях кислорода в сухой и влажной атмосферах, определены ионные числа переноса для сухой и влажной атмосфер, величины протонной проводимости замещенных фаз. Установлено, что синтезированные образцы в отличие от замещенных форм алюмината лантана имеют способность к гидратации. Определено, что величина гидратации составляет 85 – 90% от теоретической.

В шестой, седьмой и восьмой главах описано сравнение термических, электрических и транспортных свойств полученных цинк-допированных фаз алюмината, индата и скандата лантана. А также показана химическая устойчивость полученных соединений в атмосфере влажного воздуха и углекислого газа.

В диссертации автором **впервые** были получены следующие результаты:

- проведен синтез кислород-дефицитных соединений состава  $\text{LaM}_{0.5}^{+3}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$  ( $\text{M}^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ ) со структурой перовскита. Доказана химическая устойчивость Zn-содержащих фаз во влажной атмосфере и  $\text{CO}_2$ ;
- синтезированы твердые растворы и определены границы областей гомогенности следующих составов  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) и  $\text{LaIn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{3-1/2y}$  ( $0 \leq y \leq 0.07$ );
- показаны закономерности влияния концентрации допанта, температуры, парциальных давлений кислорода и паров воды на транспортные характеристики новых фаз. Автор установил, что фазы состава  $\text{LaM}_{1-x}^{+3}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$  где ( $\text{M}^{+3}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}; x = 0,5$ ) обладают ионной проводимостью при температурах ниже  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- определены способность синтезированных фаз к инкорпорированию протонов, формы нахождения протонов в структуре фаз и концентрация протонов в зависимости от состава и температуры. Показана взаимосвязь возможности появления протонной проводимости в перовскитах с величиной эффективного радиуса кислородных вакансий  $r_v$ . Определено, что протонный транспорт реализуется при  $r_v > 1,35$ ;
- доказана возможность стабилизации кубической структуры  $\text{LaAlO}_3$  при допировании цинком.

Представленная диссертационная работа, выполненная А.В. Егоровой, обладает новизной и имеет **теоретическое и практическое значение**. Полученные фазы могут быть предложены в качестве электролита для ТОТЭ с величиной кислород-ионной и протонной проводимости  $1 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при  $750^\circ\text{C}$  и  $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно. Показана стратегия

получения химически устойчивой и высокоплотной керамики (98 %) без использования высоких температур спекания путем введения цинка в структуру сложных оксидов. 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 прочтении диссертационной работы и ее автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

1) В третьей главе показана возможность допирования алюмината лантана ионами цинка от 5 ат. % до 66 ат. %. Температура синтеза образца *LAZ05* составила 1200 °С. Образцы, содержащие 10, 15 и 33 ат. % также выдерживали при температуре 1200<sup>0</sup>С и, согласно РФА, у образцов присутствует небольшая примесь второй фазы. В то же время, образец *LAZ50* получен однофазным при температуре 1400<sup>0</sup>С, хотя в интервале от 1100 до 1300<sup>0</sup>С этот образец представляет собой двухфазную систему. Возникает вопрос, почему не подвергнуть образцы указанного состава (10, 15 и 33 ат. %) термической обработке при температуре 1400 °С? Возможно, при таких условиях удалось бы получить однофазные образцы.

2) На рис. 3.14 диссертации приведена температурная зависимость проводимости образцов алюмината лантана, допированных цинком, алюмината лантана и цинката лантана (страница 79 диссертации). Зависимость для образца  $\text{La}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$  имеет наибольшие значения проводимости во всём температурном диапазоне, но на ней можно выделить излом. С чем автор связывает такой вид зависимости?

3) При измерении проводящих свойств полученных образцов автор использует различные интервалы температур 500 – 900 °С, 300 – 900 °С и т.д., в то же время встречаются значения 515<sup>0</sup>С (стр. 78 диссертации), 659, 677, 698, 714, 733 °С (стр. 117 диссертации). Каким образом задавали, и как контролировали данные значения температуры?

4) Твердофазный синтез образцов автор проводил в шаровой мельнице (раздел 2.1, стр. 55). Известно, что перетирании в мельнице возможно истирание шаров. Как отслеживали возможное загрязнение образца мелющими телами?

## Заключение

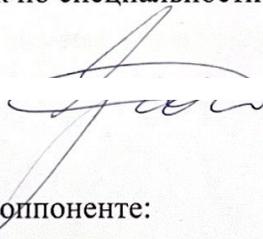
Диссертационная работа Егоровой Анастасии Вячеславовны на тему «Цинк-замещенные перовскиты на основе  $\text{LaM}^{+3}\text{O}_3$ , где  $M^{+3}=\text{Al, Sc, In}$  (синтез, гидратация, ионный транспорт)» представляет собой законченное научное исследование. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют 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 1.4.4.

### Физическая химия.

Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ 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 физической химии научная проблема. Считаю, что Егорова Анастасия Вячеславовна заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент



Ф.А. Ярошенко

Сведения об официальном оппоненте:

Ярошенко Федор Александрович,  
кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия), доцент,  
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», доцент кафедры  
химии твердого тела и нанопроцессов

Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Телефон: +7 (905) 834-21-10

Эл.почта: fedor\_yaroshenko@mail.ru

«13» июля 2022

Подпись Ярошенко Ф.А. заверяю:

  
Специалист по кадр.  
В.И.Акутина