

## ОТЗЫВ

официального оппонента Осинкина Дениса Алексеевича о диссертационной работе Андреева Романа Дмитриевича на тему: «Физико-химические свойства гексагональных перовскитоподобных сложных оксидов на основе  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Сложные оксиды, способные проводить как по ионам кислорода, так и имеющие некоторую долю протонной проводимости, рассматриваются как перспективные материалы для электрохимических устройств, функционирующих в области средних температур (500 – 700 °С). Переход в среднетемпературную область, в ряде случаев, позволяет колоссально снизить деградационные изменения в материалах при длительных временах эксплуатации, а также значительно смягчает требования к функциональным материалам устройства. К сожалению, на данный момент нет общепризнанных материалов с протонной проводимостью, отвечающих всему ряду необходимых требований, в частности к химической инертности по отношению к углекислому газу и к образованию плотной структуры без использования спекающих добавок. Обнаруженный относительно недавно новый класс протонных проводников – гексагональные перовскитоподобные оксиды со структурой когерентного срастания (например,  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ ), обладает транспортными характеристиками, сопоставимыми с традиционными протонными проводниками на основе церата и цирконата бария. К настоящему времени систем со структурой когерентного срастания открыто мало, а механизмы миграции протонов в них, закономерности процессов гидратации и другие транспортные явления изучены недостаточно. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы Андреева Р.Д. не вызывает сомнений. Также актуальность тематики работы подтверждает финансовая поддержка исследований двумя грантами Российского Научного Фонда.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Материал диссертации изложен на 183 страницах, работа содержит 30 таблиц, 81 рисунок, 228 литературных источника.

Во введении автор обосновывает актуальность выбранной темы работы; представляет степень разработанности темы; формулирует цели и задачи диссертационного исследования; говорит о научной новизне работы, ее теоретической и практической значимости; перечисляет методы и методологии проведенных

исследований, а также основные положения, выносимые на защиту; указывает степень достоверности и апробации результатов; приводит список публикаций, в которых отражено основное содержание диссертационной работы.

В *первой главе* проведен анализ литературных данных по сложным оксидам различной структуры, проводящих как по ионам кислорода, так и обладающих протонным транспортом. В последнем разделе первой главы рассмотрены особенности протонного переноса в слоистых системах и системах со структурой когерентного срастания. В конце первой главы на основе проведенного анализа литературы поставлена цель и конкретизированы задачи исследования.

Во *второй главе* диссертационной работы описаны методы синтеза оксидных соединений, изготовление образцов и их подготовка к исследованиям, перечислены методы исследований. Стоит отметить, что для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы признанные мировой научной общественностью методы с использованием современного оборудования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, термогравиметрия, спектрофотометрия, импедансная спектрометрия. Обработка полученных результатов проведена с использованием апробированных программных пакетов. В связи с этим **обоснованность и достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

Главы с *третьей по шестую* посвящены детальному представлению полученных результатов и их обсуждению. В работе получены следующие **новые результаты**, имеющие существенную **научную значимость**: впервые были получены твердые растворы на основе фаз  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  при частичном замещении индия на иттрий; показана химическая инертность всех исследованных оксидов к углекислому газу при 600 °С; показано, что рост концентрации кислородных вакансий при акцепторном допировании приводит к увеличению степени гидратации; обнаружен преимущественно кислород-ионный тип проводимости для оксидов  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) и  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) при температуре ниже 500 °С; показано, что степень гидратации оксидов может быть повышена за счет замещения катионов на более электроположительные; установлено, что акцепторное допирование ведет к усилению водородных связей.

В заключении автор приводит выводы по результатам проделанной работы, а также формулирует перспективы дальнейшей работы в данном научном направлении.

Полученные результаты определяют перспективу их **практического использования**. Так, полученные данные о структурных и физико-химических свойствах могут быть использованы в качестве справочного материала. Показавшие высокую стабильность по отношению к углекислому газу оксиды с высокими транспортными характеристиками могут быть рассмотрены в качестве компонентов электрохимических устройств.

При прочтении текста диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

- 1) По какой причине в работе исследованы образцы низкой плотности (73-82%), особенно учитывая, что температура спекания было невысокой для протонпроводящих оксидов?
- 2) Почему при анализе спектров импеданса была использована стандартная блочная схема без учета тока утечки из-за дырочной проводимости?
- 3) На основании чего при исследованиях стабильности оксидов в атмосфере углекислого газа была выбрана температура всего 600 °С?
- 4) Необходимо пояснить запись и интерпретацию величины  $R_{\max}$  в уравнении 5.1.
- 5) Не затронут вопрос о возможном увеличении кислород-ионной проводимости во влажной атмосфере, что может привести к неточностям при определении чисел переноса протонов простым вычитанием проводимости во влажной и сухой атмосферах.

Указанные вопросы не являются существенными и не снижают общего положительного впечатления, которое производит диссертация.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 статьях научных журналов, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science, в 6 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях и в одном патенте на изобретение.

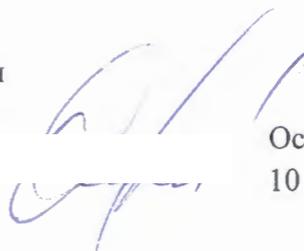
В целом работа представляет собой систематическое исследование, хорошо структурирована и ясно изложена. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертационной работы. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

На основании всего вышеизложенного считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Физико-химические свойства гексагональных перовскитоподобных сложных

оксидов на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ » полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а автор диссертации, Андреев Роман Дмитриевич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,  
ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской академии наук,

Заведующий лабораторией кинетики  
доктор химических наук



Осинкин Денис Алексеевич  
10 февраля 2025г.

620066, Свердловская область, г. Екатеринбург,  
ул. Академическая, стр. 20

Osinkin@ihte.ru  
+7 (343) 374-50-89

Подпись Д.А. Осинкина удостоверяю:  
ученый секретарь  
Института высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской академии наук, к.х.н.



Кодинцева А.О.  
10 февраля 2025г.