

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе  
Андреева Романа Дмитриевича «Физико-химические свойства  
гексагональных перовскитоподобных сложных оксидов на основе  
 $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ », представленной на соискание учёной степени  
кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Работа Андреева Р.Д. посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств (химической стабильности, гидратации и электропроводности) гексагональных перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания. Гексагональные перовскиты со структурой когерентного срастания – обнаруженный недавно новый класс протон-проводящих сложных оксидов, характеризующийся высокими значениями электропроводности и, в том числе протонной проводимости. При перспективности применения данного класса материалов в водородных твёрдооксидных топливных элементах в качестве электролитов гексагональные перовскиты со структурой когерентного срастания остаются весьма малоизученными с точки зрения механизма миграции протонов, закономерностей процессов гидратации, факторов, определяющих транспортные характеристики. Необходимость глубокого и детального исследования широкого ряда свойств рассматриваемого класса материалов, а также факторов, оказывающих влияние на эти свойства, обуславливает **актуальность** и **практическую значимость** темы диссертационной работы Андреева Романа Дмитриевича.

**Цель работы** состояла в определении закономерностей влияния кристаллохимических характеристик, а также химического состава на электропроводящие свойства перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания при изучении физико-химических характеристик сложных оксидов на основе соединений  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ . Для достижения цели работы был решён комплекс взаимодополняющих **задач**, включающий синтез индивидуальных соединений  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ , а также  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  и твёрдых растворов на их основе  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$ ,  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$ ,  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$ , установление зависимостей между природой и концентрацией допанта и параметрами элементарной ячейки; исследование химической устойчивости полученных материалов к действию диоксида углерода и паров воды; определение влияния на форму и концентрацию кислородно-водородных групп природы и концентрации допантов, изучение взаимосвязи транспортных характеристик сложных оксидов со структурой когерентного срастания и концентрации и природы допанта, определение закономерностей между химическим составом, размерными характеристиками, структурными блоками и физико-химическими характеристиками гексагональных перовскитов со структурой когерентного срастания.

Комплексный научный подход, использование современных методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными** и **надёжными**. Использованные в работе методология и методы исследования обоснованы и соответствуют задачам исследования.

**Научная новизна** работы определяется следующими основными результатами исследования, выносимыми на защиту:

1. установлены закономерности влияния природы и концентрации допантов на структурные характеристики гексагональных перовскитов на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ;

2. впервые показана химическая устойчивость полученных сложных оксидов по отношению к парам воды и оксиду углерода (IV);

3. установлены факторы, влияющие на процессы гидратации в  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ;

4. определены формы нахождения протонов в структуре фаз на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ;

5. на основе изучения транспортных характеристик исследованных сложных оксидов при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды доказана природа доминирующего протонного транспорта в гексагональных перовскитах на основе  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ ;

**Практическая значимость** работы определяется востребованностью полученных результатов при составлении стратегий оптимизации физико-химических свойств сложных оксидов со структурой когерентного срастания для создания протон-проводящих твёрдоэлектролитных мембран, обладающих высокими транспортными характеристиками, для водородных твёрдооксидных топливных элементов.

**Апробация результатов** была осуществлена представлением и обсуждением на международных и российских конференциях в форме устных и стендовых сообщений: Российские молодежные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург (2022, 2023 гг.); Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Екатеринбург (2023 г.); Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка (2022 г.); Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», Екатеринбург (2023 г.).

Результаты диссертационной работы отражены в 12 публикациях, среди которых 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science, 6 тезисов докладов; а также получен 1 патент РФ на изобретение.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 183 страницах, включая 30 таблиц, 81 рисунок и список цитируемой литературы из 228 наименований.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы, указаны её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены методология и использованные методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены особенности кристаллической структуры перовскитов и перовскитоподобных сложных оксидов, а также сложных оксидов со слоистой структурой и со структурой когерентного срастания. Сделана классификация и систематизация различных вариантов перовскитоподобных соединений с различным структурным типом разупорядочения. Рассмотрены особенности ионного транспорта в указанных структурных типах. В конце главы приведено обоснование выбора объектов и постановка цели и задач исследования. Литературный обзор прекрасно

изложен, представлен сжато, емко, логично и последовательно с высоким уровнем осмысления и интерпретации данных, показывающих эрудицию диссертанта. Литературный обзор включает выбор объектов исследования, постановку задачи и намечает пути ее решения.

Во второй главе приведено детальное описание методик получения объектов исследования, а также экспериментальные методы аттестации и исследования их физико-химических свойств.

В третьей, четвертой, пятой главах представлены результаты синтеза, аттестации и исследования процессов гидратации и электропереноса сложнооксидных систем  $Ba_5In_{2-x}Y_xAl_2ZrO_{13}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ),  $Ba_5In_{2+x}Al_2Zr_{1-x}O_{13-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0,15$ ) и  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ). Диссертантом проведен целый комплекс весьма трудоемких и наукоемких экспериментальных исследований, использован целый ряд достаточно сложных методик для определения чисел переноса и выделения парциальных проводимостей. Установлены области гомогенности данных твердых растворов, впервые охарактеризовано индивидуальное соединение  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ . Определены формы существования протонов в гидратированных формах исследованных сложных оксидов. Выявлены факторы, оказывающие влияние на процесс гидратации рассматриваемого класса материалов. Показано наличие в структуре гидратированных форм исследованных сложных оксидов энергетически различных гидроксильных групп. Обнаружено незначительное усиление водородных связей при введении в исходные матрицы примесных атомов и росте их содержания. Рассмотрены транспортные свойства полученных материалов при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды; проведена дифференциация общей проводимости и установлены доминирующие типы носителей заряда. Достоверная оценка значений протонной и кислородной проводимости при одновременном наличии этих двух вкладов является важной экспериментальной, трудоемкой и сложной задачей. Установлены закономерности влияния природы и концентрации допантов на транспортные свойства синтезированных веществ.

В шестой главе представлено сопоставление данных о структуре, процессах гидратации и электропроводности индивидуальных соединений  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ . Обсуждено влияние типов структурных блоков на физико-химические свойства гексагональных перовскитов со структурой когерентного срастания. К несомненным достоинствам диссертации относится систематическое изучение высокотемпературных протонных проводников нового класса на основе перовскитоподобных сложных оксидов различных составов со структурой когерентного срастания, где были выявлены основные закономерности формирования протонной проводимости и установлен ее уровень. На основе проведенных исследований физико-химических свойств возможно будет установить основные закономерности формирования протонной проводимости и факторы, обеспечивающие значимый уровень транспортных характеристик. Эти исследования существенно дополняют и углубляют имеющиеся в настоящее время литературные данные и могут быть использованы для научных и материаловедческих задач. Автором выполнен большой объем трудоемких исследований. Анализ результатов выполнен профессионально, на высоком научном уровне. Важной с точки зрения материаловедения является выявление закономерностей влияния химического состава на физико-химические свойства веществ.

По окончании представления результатов исследования сформулировано **заключение**, в котором проводится обобщение полученных результатов, сделаны **выводы** и рассматриваются перспективы и возможные стратегии дальнейших исследований.

Материал диссертации прекрасно оформлен, логично изложен, написан ясным литературным языком при практическом отсутствии опечаток. При изложении работы присутствует внутреннее единство в обсуждении полученных результатов и выводах. По совокупности приведённых результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные задачи решены и **поставленная в работе цель достигнута**. Текст диссертационной работы написан стилистически хорошим и понятным языком. **Содержание автореферата** в полной мере соответствует содержанию **диссертационной** работы. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте химии твёрдого тела УрО РАН, Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институте физики твёрдого тела РАН, Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН и других организациях, разрабатывающих высокотемпературные электрохимические устройства на основе оксидных материалов.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Измерения транспортных свойств проведены на образцах с относительной плотностью, не превышающей 70–75 % для  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ -содержащих систем и с плотностью близкой к 80% - для  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  аналогов. Какова ошибка определения составляющих проводимости и, в частности, протонных чисел переноса при прямом методе определения в двухкамерной ячейке с различающимися парциальными давлениями паров воды? Выдерживался ли градиент парциальных давлений паров воды в ходе измерений?
2. В тексте диссертации приводятся и обсуждаются данные по обратимой гидратации воды и показано максимально возможное ее содержание в зависимости от состава образца и степени допирования. Показано наличие в соединениях трех энергетически различных гидроксильных групп, образуемых в результате диссоциативной сорбции воды. Для протонной проводимости при повышенных температурах и определении температурной зависимости подвижности протонов важно определение равновесной концентрации протонов, участвующих в переносе при 400°C - 900°C. Однако данные по содержанию воды в этом диапазоне температур не приведены в диссертации. Какова ошибка при определении зависимости подвижности протонов?
3. При изображении кристаллической структуры веществ (диссертация, рис. 1.9б 1.11, 1.12, 1.21, 4.7 и др.) желательно отметить соответствие структурных обозначений конкретному элементу либо структурному фрагменту.
4. При сравнении свойств исследуемых перовскитов со структурой когерентного срастания различных составов авторы используют и придают большое значение модулю эффективного заряда атомов кислорода, который изменяется в пределах 0.70-0.72 для исследуемых соединений, и рассчитан при целом ряде допущений. Насколько это оправдано?

5. На рис. 4.5 и 5.6 диссертации не отмечено, для какой скорости съемки приводятся результаты термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа, а это важно для оценки равновесных концентраций воды от температуры.
6. На момент начала работы данные по транспортным характеристикам перовскитоподобных сложных оксидов со структурой когерентного срастания были немногочисленны. После проведения экспериментов и анализа желательно сравнить полученные результаты с подобными системами в литературе.

Выше обозначенные замечания носят дискуссионный характер, не умаляют научной ценности работы и не влияют на общую положительную оценку. Полученные в работе результаты о физико-химических свойствах носят справочный характер.

Диссертационная работа Андреева Р.Д. является законченным научным исследованием. По актуальности рассмотренной темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов и объёму экспериментальных исследований представленная диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки), а также отвечает всем требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор Андреев Роман Дмитриевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (отрасль науки – химия).

Официальный оппонент:

Пономарёва Валентина Георгиевна,

доктор химических наук,

специальность 1.4.15 – химия твёрдого тела,

старший научный сотрудник,

ведущий научный сотрудник лаборатории ионики твёрдого тела Федерального

государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

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

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

Тел.: +7 (383) 233-24-10 #1112\*

04.02.2025

Официальный оппонент: Пономарёва В.Г.

Подпись Пономарёвой В.Г. заверяю:

Учёный секретарь

Института химии твёрдого тела и

механохимии СО РАН,

доктор химических наук



Шахтшнейдер Т.П.

