

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Андреева Романа Дмитриевича  
«Физико-химические свойства гексагональных перовскитоподобных  
сложных оксидов на основе  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ »,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. – Физическая химия

### **1. Актуальность темы исследования**

Диссертация Андреева Романа Дмитриевича посвящена решению одной из основных задач электрохимической энергетики – разработке твёрдого электролита с высокой ионной проводимостью при относительно невысоких температурах, совместимого с известными электродными материалами и обладающего химической стабильностью как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах. В качестве объектов исследования автором выбраны гексагональные перовскитоподобные сложные оксиды со структурой когерентного срастания  $\text{Ba}_5\text{In}_{2-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_5\text{In}_{2+x}\text{Al}_2\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{13-x/2}$  и  $\text{Ba}_7\text{In}_{6-x}\text{Y}_x\text{Al}_2\text{O}_{19}$ . Актуальность работы не вызывает сомнения и подтверждается ее поддержкой в разные годы Российским научным фондом.

### **2. Оценка содержания диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (228 наименований) и двух приложений. Диссертация изложена на 183 страницах, содержит 81 рисунок и 30 таблиц.

Во введении Андреевым Р.Д. обоснована актуальность синтеза  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ ,  $\text{Ba}_7\text{In}_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$  и твердых растворов на их основе; обозначена степень разработанности темы исследования; сформулированы цель и задачи работы; отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость; перечислены методы исследования; сформулированы основные положения, выносимые на защиту; приведена информация об апробации результатов работы, личном вкладе автора.

В первой главе сделан обзор литературных данных. Особое внимание уделено кристаллохимическим особенностям перовскитов и перовскитоподобных сложных оксидов. Ряд разделов посвящен протонпроводящим материалам, обсуждению особенностей протонного переноса в неорганических соединениях. Литературный обзор написан грамотно, последовательно, позволяет оценить современное состояние

исследований в данной области и свидетельствует о хорошем профессиональном уровне диссертанта. В заключении главы сделаны выводы о проблемах, которые не были решены ранее, конкретизированы задачи диссертационного исследования.

В второй главе приведено описание условий синтеза, методик получения осушенных и гидратированных форм исследуемых материалов, а также керамических образцов. Полученные оксиды были охарактеризованы комплексом взаимодополняющих методов, среди которых метод порошковой рентгеновской дифракции, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, спектроскопия диффузного отражения, инфракрасная (ИК) спектроскопия и импедансная спектрометрия. Автором дается исчерпывающее описание условий, при которых проводились экспериментальные исследования, что свидетельствует о его вдумчивости, глубоком понимании изучаемых процессов. Продемонстрированное внимание к деталям, позволяет говорить о том, что полученные данные являются достоверными.

В третьей, четвертой и пятой главах приведены результаты исследований фазового и элементного состава, химической устойчивости, термических и транспортных свойств. В результате проведенных исследований Андреевым Р.Д. выявлены взаимосвязи между химическим составом, кристаллическим строением и физико-химическими свойствами, установлены факторы улучшающие кислород-ионный/протонный транспорт в керамических образцах.

В шестой главе проведен сравнительный анализ соединений  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  и  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ . Отмечено, что замещение входящих в состав веществ катионов, также как и замена структурных блоков оказывают существенное влияние на свойства материалов.

### **3. Научная новизна результатов**

Работа является прекрасным примером современного, комплексного подхода к научному исследованию. Автором выполнен целенаправленный синтез твердых растворов изо- и гетеровалентного замещения. Стоит отметить, что сложный оксид состава  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$ , а также твёрдый раствор на его основе был получен Андреевым Р.Д. впервые. Обнаружено, что замещение катионов на более электроположительные ионы, введение акцепторных допантов, изменение комплектногo по кислороду перовскитного блока  $BaZrO_3$  в  $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$  на кислород-дефицитный блок  $Ba_3In_4O_9$  в  $Ba_7In_6Al_2O_{19}$  приводит к увеличению степени гидратации, что в

свою очередь оказывает влияние на транспортные характеристики оксидов. Все результаты являются новыми, полученными лично автором или при его активном участии.

#### **4. Достоверность и обоснованность положений и выводов, сформулированных в диссертации**

Достоверность результатов подтверждена использованием взаимодополняющих методов исследований, выполненных на современном оборудовании. Вынесенные на защиту положения хорошо обоснованы. По материалам диссертационного исследования опубликовано 6 статей в научных журналах, индексируемых международными базами цитирования Web of Science и Scopus, кроме того Андреевым Р.Д. совместно с коллегами получен один патент РФ на изобретение. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях.

#### **5. Практическая значимость результатов диссертации**

Исследованные закономерности влияния химических и кристаллографических факторов, а также природы структурных блоков на физико-химические свойства сложных оксидов со структурой когерентного срастания могут быть использованы в качестве справочного материала при изучении иных соединений в рамках данного класса сложнооксидных материалов. Полученные на основе  $\text{Ba}_7\text{In}_{5.75}\text{Y}_{0.25}\text{Al}_2\text{O}_{19}$  керамические образцы вследствие химической устойчивости к оксиду углерода (IV) и относительно высоких транспортных характеристик могут рассматриваться как перспективные материалы электролитов при разработке твёрдооксидных топливных элементов.

#### **6. Замечания по диссертации**

По содержанию диссертации имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. В работе отсутствуют сведения о значениях коэффициентов термического расширения предложенных керамических образцов. Полагаю, что сложность кристаллического строения изученных соединений должна привести к существенной анизотропии коэффициентов термического расширения, что может стать причиной появления микротрещин в материале при дальнейшей его эксплуатации.

2. Относительная плотность образцов находилась в диапазоне 70-75 %. Существуют ли способы получения более плотной керамики?

3. Конечный отжиг образца  $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  и твердых растворов на его основе проводился при температуре 1200 °С в течение 48 часов, однако в

случае  $Ba_7In_{6-x}Y_xAl_2O_{19}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) заключительная термообработка проводилась при температуре 1100 °С в течение более длительного времени (72 часа). Чем обусловлено такое различие в условиях синтеза?

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

### 7. Общее заключение по диссертации

Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия. Автор диссертации Андреев Роман Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. – Физическая химия.

#### Официальный оппонент:

старший научный сотрудник лаборатории  
структурного и фазового анализа  
Федерального государственного бюджетного  
учреждение науки Институт химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук  
(ИХТТ УрО РАН),

кандидат химических наук,  
12.02.2025

Липина Ольга Андреевна

Сведения:

#### Полное наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии  
твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

#### Юридический адрес организации:

620077, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Тел.: +7 (343) 362-35-21;

E-mail: server@ihim.uran.ru

Подпись сотрудника ИХТТ УрО РАН

Липиной О.А. заверяю:

Секретарь директора ИХТТ УрО РАН



Некрасова М.В.