

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации БЕЛОВОЙ Ксении Геннадьевны

«Физико-химические свойства протон-проводящих двойных перовскитов  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ : структура, ионный транспорт, химическая стабильность», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа БЕЛОВОЙ Ксении Геннадьевны посвящена исследованию протон-проводящих двойных перовскитов  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$  и установлению закономерностей влияния анионного и оксоанионного допирования на транспортные характеристики и химическую стабильность данных материалов.

Сложнооксидные соединения со структурой перовскита являются перспективными материалами для использования в качестве электролитов в топливных ячейках, осуществляющих с высоким КПД прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую. Однако, несмотря на такие обнадеживающие свойства, коммерческое использование твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в настоящее время затруднено и требует решения целого ряда проблем. Основная проблема заключается в необходимости использования электролита, сочетающего в себе высокую протонную проводимость, химическую устойчивость к солеобразующим компонентам атмосферы и механическую стабильность. Поэтому актуальной остается задача поиска материалов, удовлетворяющих таким требованиям и способных повысить эффективность ТОТЭ на их основе.

Наряду с традиционным способом модифицирования перовскитов путем катионного допирования, в последние годы предлагаются новые, оригинальные решения оптимизации физико-химических свойств сложных оксидов, улучшения их транспортных свойств и повышения химической стабильности. Так, в частности, предлагается введение ионов неметаллической природы, как в анионную, так и в катионную подрешетки. Методы анионного и оксоанионного допирования реализованы, в ряде случаев, на структурах с упорядоченным расположением вакансий кислорода. Интерес представляет также распространение данных методов на соединения со статистическим расположением вакансий кислорода, поэтому протонный проводник  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , выбранный в данной работе в качестве объекта исследования, представляется перспективной модельной системой.

Достоинством представленной диссертации является использование в ходе исследования сложных оксидов современных методов и приборов высокой точности. Структура охарактеризована методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, КР- и ИК-спектроскопии; для изучения термических свойств привлечены методы термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии; электрические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне температур и парциальных давлений газов (кислород, пары воды). Такие комплексные исследования позволили получить новые интересные результаты.

Впервые получены твердые растворы  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ ), характеризующиеся структурой двойного перовскита. Изучена локальная структура твердых растворов; доказано присутствие фосфора в структуре в виде тетраэдров  $[\text{PO}_4]$  и образование полиэдров со смешанным окружением  $[\text{NbO}_n\text{F}]$ .

Все образцы способны к поглощению воды из газовой фазы. Степень гидратации уменьшается с увеличением содержания допантов, что связано с ростом концентрации тетраэдров  $[\text{PO}_4]$  или полиэдров ниобия со смешанным окружением  $[\text{NbO}_n\text{F}]$ , которые не трансформируются в октаэдры при гидратации. Показано, что в процессе гидратации образуются два вида  $\text{OH}^-$ -групп с разной степенью участия в водородных связях. При увеличении концентрации допантов уменьшается доля  $\text{OH}^-$ -групп, участвующих в более сильных водородных связях.

Проведено комплексное исследование электрических свойств твердых растворов  $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$  и  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$  и показано, что в сухой атмосфере ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-4}$  атм) при  $p_{O_2} = 0.21$  атм все полученные твердые растворы проявляют смешанную кислородно-дырочную проводимость. Во влажной атмосфере ( $p_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) при температурах ниже  $700^\circ C$  появляется вклад протонной составляющей проводимости. Концентрация протонных носителей заряда растет с понижением температуры, и ниже  $650^\circ C$  в фазах доминирует протонный транспорт.

Введение малых добавок атомов неметаллической природы (фтора и фосфора) повышает ионную проводимость (кислород-ионную и протонную) сложного оксида. Это обусловлено изменением параметров химической связи M-O и появлением сильно поляризованных атомов кислорода, что способствует увеличению их подвижности и, как следствие, подвижности протонов.

Введение, как фтора, так и фосфора в матрицу сложного оксида  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  повышает химическую устойчивость керамики к углекислому газу.

Показано, что впервые полученный оксифторид  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10}F_2$  относится к структурному типу двойного перовскита, однако данная фаза не способна к гидратации и, соответственно, к проявлению протонного переноса.

Представленные в автореферате результаты соответствуют современному научно-техническому уровню; их обоснованность и достоверность обеспечены использованием комплекса современных методов и оборудования. Высокий научно-технический и методический уровень и новизна выполненной работы подтверждается апробацией полученных результатов на специализированных конференциях и публикацией в реферируемых журналах и трудах конференций.

Полученные результаты имеют важное научное и прикладное значение и могут быть использованы в научно-исследовательской деятельности организаций, занимающихся разработкой устройств с использованием высокотемпературных протонных проводников. Предложенные методы допирования могут быть рекомендованы, как способ улучшения химической стабильности и оптимизации транспортных характеристик кислород-ионных и протонных проводников. Данные о строении и физико-химических свойствах могут быть полезны для использования в справочной литературе, монографиях и курсах лекций по ионике твердого тела.

Материал диссертации изложен ясно и грамотно.

Диссертационная работа БЕЛОВОЙ Ксении Геннадьевны отвечает требованиям "Положения о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, пункты 9 и 14 с изменениями от 21.04.2016 № 335) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний. Диссертационная работа Беловой К.Г. является законченным научным исследованием, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-физическая химия"

Аксенова Татьяна Ивановна  
Кандидат физико-математических наук,  
Ведущий научный сотрудник лаборатории радиационной диффузии  
Институт ядерной физики, Республика Казахстан  
ул. Ибрагимова, 1,  
050032, г. Алматы, Казахстан  
E-mail: [aksenova@inp.kz](mailto:aksenova@inp.kz)

Подпись ВНС Аксеновой Т.И. удостоверяю  
Ученый секретарь ИЯФ РК

к.ф.м.н. Козтаева У.П.

19.09.2017

