

**В Диссертационный совет Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»**

**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 по специальности 02.00.04 – физическая химия**

**Актуальность** темы диссертационной работы обусловлена необходимостью поиска новых твердых электролитов для среднетемпературных (500-700°C) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Перспективными проводниками для таких ТОТЭ могут быть протон-проводящие твердые электролиты на основе сложных оксидов, обладающие высокой протонной проводимостью, химической устойчивостью и механической стабильностью.

**Цель работы** заключалась в поиске материалов, сочетающих комплекс необходимых функциональных характеристик. Успешным в настоящее время является метод модифицирования состава сложных оксидов путем катионного, либо анионного допирования. Несомненный интерес для этой цели представляют перовскитоподобные структуры со статистически расположенными кислородными вакансиями. Сложный оксид  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  явился в данной работе хорошим модельным объектом для исследования влияния различных методов *допирования* на протонный транспорт и химическую стабильность: *катионного* - в твердых растворах  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$  и *анионного* - в твердых растворах  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0,5x}\text{F}_x$ .

**Научная новизна и основные результаты работы:**

- Впервые синтезированы твердые растворы составов  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ) 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. Обнаружено, что введение в структуру атомов меньших размеров (фосфора и фтора) приводит к снижению параметра решетки.

- Впервые доказана возможность обратимой гидратации полученных твердых растворов и установлены формы нахождения протонов в структуре сложных оксидов. Степень гидратации всех образцов уменьшается с увеличением содержания допантов.

- Впервые доказана возможность реализации протонного переноса в гидратированных фазах  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0,5x}\text{F}_x$ . Комплексное исследование транспортных свойств твердых растворов показало, что в сухой атмосфере все образцы проявляют смешанный кислородно-дырочный тип проводимости. Во влажной атмосфере при  $t < 700^\circ\text{C}$  появляется вклад протонной

проводимости. Концентрация протонных носителей заряда растет с понижением температуры, и при  $t < 650^\circ\text{C}$  протонный тип проводимости преобладает.

- Методом КР-спектроскопии показано, что введение атомов неметаллической природы (фосфора и фтора) в матрицу сложного оксида  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  изменяет параметры химической связи М-О и приводит к появлению сильно поляризованных атомов кислорода, что способствует увеличению подвижности кислорода и, как следствие, подвижности протонов.

- Исследование стабильности твердых растворов показало, что они не подвергаются гидролизному разложению в присутствии паров воды и химически устойчивы к углекислому газу.

#### Практическая значимость работы:

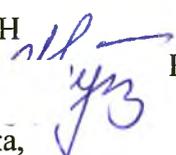
Полученные автором составы твердых растворов обладают высокой протонной проводимостью, сопоставимой с электропроводностями допированных цератов бария и стронция, химической устойчивостью к высоким давлениями паров воды и углекислого газа и могут быть использованы при разработке среднетемпературных топливных элементов.

Работа **Беловой Ксении Геннадьевны** выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования и приборов высокой точности. Публикации (6 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, и 28 тезисов докладов и материалов всероссийских и международных конференций) в полной мере отражают содержание проведенных исследований.

Представленный автореферат соответствует требованиям п. 9 **ВАК РФ «Положения о присуждении ученых степеней»**, а соискатель, **Белова Ксения Геннадьевна**, заслуживает присуждения ученой степени **кандидата химических наук** по специальности **02.00.04 – физическая химия**.

Доктор химических наук, главный научный сотрудник  
лаборатории ионики твердого тела ФГБУН  
Института проблем химической физики РАН

142432, Московская область, г.Черноголовка,  
пр. академика Семенова, 1.  
тел. (49652)21657; less@icp.ac.ru

  
Букун Надежда Герасимовна  
14.09.2017

Ученый секретарь ИПХФ РАН  
Доктор химических наук

Подпись д.х.н. Букун Н.Г. заверяю

  
Б.Л. Психа