

**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


Букун Надежда Герасимовна
14.09.2017

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

Подпись д.х.н. Букун Н.Г. заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН
Доктор химических наук


Б.Л. Психа