

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа К. Г. Беловой посвящена исследованию различных методов допирования на протонную проводимость, общую проводимость и химическую устойчивость двойных перовскитов. Эти материалы перспективны для разработки среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, поэтому тема работы является актуальной.

Основные вопросы, которые решаются в диссертации К.Г. Беловой, следующие: установление степени гидратации в зависимости от температуры и концентрации допанта; установление форм протонсодержащих групп и мест их локализации; исследование электрических свойств и химической стабильности получаемых материалов в зависимости от температуры, давления кислорода и водяного пара.

Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и основные задачи, выделены новые результаты, описана их практическая значимость, перечислены методы исследования, указаны положения, которые выносятся на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней приведены известные сведения о влиянии анионного и оксоанионного допирования на структуру, электрические свойства и стабильность протонных проводников. На основании обзора литературных данных автор делает выбор объектов исследования. Хотелось бы отметить логичность изложения и полноту обзора.

Во второй главе описаны используемые методики: твердофазный синтез, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия с энергодисперсным микроанализатором, ИК- и КР-спектроскопия, термогравиметрия с масс-спектроскопией выделяющихся газов, измерение электрохимического импеданса, метод ЭДС пароводяной ячейки с разделенными газовыми пространствами для определения чисел переноса. Указаны компьютерные программы, используемые для обработки данных.

В третьей главе представлены взаимодополняющие данные термоанализа, проводимости, исследования структуры методами рентгенографии и ИК-, КР-спектроскопии для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$. Установлено, что до составов $x \sim 0.12$ ионная проводимость возрастает, при дальнейшем увеличении содержания фосфора – падает. Автор объясняет этот результат тем, что при малом содержании фосфора появление ковалентных связей P-O приводит к возникновению поляризованных атомов кислорода, при этом близко находящиеся протоны более подвижны. При увеличении содержания фосфора подвижность и кислорода, и протонов падает из-за уменьшения свободного объема миграции.

В четвертой главе представлены данные экспериментов для твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0,5x}\text{F}_x$. Результаты в целом похожи на полученные для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$, однако максимум проводимости приходится на состав с $x \sim 0.45$. Поскольку при

допировании фтором снижается концентрация как вакансий кислорода, так и протонов, увеличение проводимости обусловлено ростом подвижности носителей заряда. При составах $x < 0.45$ подвижность носителей заряда растет благодаря полианионному эффекту. Также как и для твердого раствора с фосфором, основным фактором является перераспределение электронной плотности, приводящее к росту подвижности кислорода и протона. Падение проводимости в области высоких концентраций фтора обусловлено ростом энергии активации и уменьшением концентрации носителей заряда.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры и свойств впервые синтезированной фазы $Ba_4Ca_2Nb_2O_{10}F_2$. Показано, что эта фаза не обладает протонной проводимостью.

В шестой главе автор исследует химическую стабильность изучаемых твердых растворов. Показано, что допирование в обоих случаях повышает химическую устойчивость к углекислому газу, в атмосфере водяного пара происходит переход в моноклинную модификацию, рост концентрации допанта приводит к уменьшению моноклинного искажения. Автор рассчитывает фактор толерантности и энергии связей в твердых растворах и высказывает вполне логичное предположение о том, что рост стабильности связан с появлением более высокоэнергетичных химических связей.

В седьмой главе автор сопоставляет данные о проводимости исследуемых твердых растворов и показывает, что их протонная проводимость сравнима или превосходит проводимость таких протонных проводников как цераты бария и стронция. Завершая главу, автор намечает направления дальнейшей работы с целью получения экспериментальной топливной ячейки с твердыми электролитами.

В целом, диссертантом проведена большая экспериментальная работа, все части которой логически связаны и взаимосогласованы, в результате проведено комплексное исследование структуры и свойств твердых растворов двойных перовскитов с анионным и оксоанионным замещением. Диссертационная работа К.Г. Беловой является законченным исследованием. Результаты диссертации соответствуют поставленным задачам. Использование современного оборудования и программного обеспечения обеспечивает достоверность результатов. Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Научная и практическая значимость работы определяется следующим: впервые получены и аттестованы твердые растворы $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0,5x}F_x$, обладающие протонной проводимостью; исследована проводимость в зависимости от содержания допанта; показано, что увеличение степени допирования приводит к увеличению химической стабильности твердых растворов.

К работе имеется следующее замечание: уточнение параметров элементарной ячейки выполнено с использованием программы FullProf-2011 (метод Ритвельда) (см. п.2.3 на стр. 38). При этом автор нигде не указывает полученные структурные параметры: рассчитанные координаты атомов, степени заполнения ими позиций, тепловые параметры и достигнутые факторы расходимости (например, рис. 3.2, 4.2, 4.8). Получаемые при использовании метода Ритвельда данные могли бы быть сопоставлены с результатами ИК- и КР-спектроскопии, что повысило бы достоверность результатов. Отсутствие сведений о достигнутых факторах расходимости делает невозможным оценку качества расчета. Отдельно стоит отметить, что такой способ расчета параметров элементарной ячейки ненадежен, поскольку получаемые данные сильно коррелируют с параметрами

формы дифракционных линий.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с действующим ГОСТом. Автор указывает результаты, полученные другими исследователями, делает соответствующие ссылки. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание. Выводы обоснованно следуют из результатов работы.

Результаты диссертации К.Г. Беловой обсуждались на разного уровня, в том числе, международных конференциях, они известны широкому кругу специалистов как у нас в стране, так и за рубежом. Стоит отметить, что коллектив авторов, включающий К.Г. Белову, обладает признанным авторитетом в области исследования протонной проводимости двойных перовскитов. Основные результаты работы изложены в 6 статьях, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и зарубежные системы цитирования.

В целом, диссертационная работа К.Г. Беловой удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, а ее автор, Ксения Геннадьевна Белова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

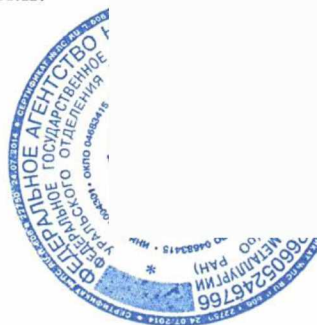
Заведующий лабораторией статики и кинетики
процессов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института металлургии Уральского отделения
Российской академии наук
доктор физико-математических наук

Титова Светлана Геннадьевна

04.09.2017

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
тел. +7 (343) 232-90-75
E-mail: sgtitova@mail.ru

Подпись С.Г. Титовой заверяю:
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Пономарев В.И.