

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу БЕЛОВОЙ КСЕНИИ ГЕННАДЬЕВНЫ на тему «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.

Актуальность темы

Интерес к исследованию физико-химических свойств оксидных протонных проводников обусловлен, как феноменом переноса протона в твердом теле, когда водород не является структурной единицей соединения, так и перспективами практического применения новых электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и других электрохимических устройствах. ТОТЭ с протонным твердым электролитом имеют фундаментальные преимущества, т.к. процесс транспорта протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислорода, обеспечивая и существенно более высокие проводимости (на порядки) при пониженных температурах. Применение протонных твердых электролитов в водородных ТОТЭ позволяет использовать топливо практически на 100%, повышает к.п.д. и упрощает конструкцию. Несмотря на большое количество поисковых работ в области протонпроводящих оксидов, до сих пор не предложены материалы, удовлетворяющие всем критериям применения в ТОТЭ, а большинство исследований сводится к различным вариантам акцепторного допирования катионной подрешетки перовскитоподобных материалов. Диссертационная работа Беловой Ксении Геннадьевны посвящена изучению физико-химических свойств 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 установление закономерностей влияния допирования на транспортные характеристики и химическую стабильность. Привлекательность таких структурно-разупорядоченных оксидов обусловлена высоким уровнем кислородного дефицита и отсутствием акцепторных примесей, что способствует высоким значениям протонного переноса в этих материалах. В связи с вышесказанным, тематика диссертационной работы является актуальной, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Обоснованность выбора методов исследования. Достоверность полученных данных.

Для решения поставленных задач вполне обоснованно выбран и использован целый комплекс экспериментальных методов исследования. Аттестация фазового состава и

кристаллической структуры выполнена с использованием методов рентгеновской дифракции (уточнение параметров решетки проводилось с помощью пакета программ Fullprof), КР и ИК спектроскопии, которые взаимно дополняют друг друга. Для изучения процессов взаимодействия с газовой фазой наряду со структурными методами применялся синхронный термический анализ (ТГ, ДСК и масс-спектрометрия), позволяющий проводить количественную оценку гидратации материалов. Основные исследования транспортных свойств керамических материалов выполнены в широком диапазоне температур и атмосфер (кислород, пары воды) методом электрохимического импеданса, который позволяет разделить вклады объемной и граничнозеренной проводимости. Изотермические измерения проводимости при смене состава газовой фазы позволили рассчитать парциальные вклады различных носителей заряда, а для подтверждения полученных значений выполнены трудоемкие измерения методом ЭДС с пароводяной концентрационной ячейкой. В целом, использованные в работе методики и оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований. Для большинства используемых методик приведены обоснованные оценки погрешностей. Грамотный подход автора к использованию широкого спектра современных методов исследования позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

Научная новизна результатов работы не вызывает сомнений. Автором получены и детально изучены физико-химические свойства новых твердых растворов и индивидуальной фазы. Среди наиболее важных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

- границы областей гомогенности новых твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ и особенности структуры, в том числе локальной.
- данные о формах нахождения протонов в структуре сложных оксидов, концентрации растворенных протонов в зависимости от состава твердого раствора и температуры.
- закономерности влияния концентрации допантов, парциальных давлений кислорода и паров воды на электрические свойства твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$. Увеличение кислород-ионной и протонной проводимостей как результат увеличения подвижности носителей при данных вариантах допирования.
- увеличение химической стабильности твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$ по сравнению с недопированным составом.
- результаты аттестации физико-химических свойств новой фазы со структурой двойного перовскита – оксифторида состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$.

Значимость выводов и рекомендаций диссертанта для науки и практики очевидна и выражается в ряде аспектов. Полученные составы характеризуются высокой

протонной проводимостью и химической устойчивостью к водяному пару и углекислому газу, что позволяет использовать их при создании электрохимических устройств с высокотемпературными протонными проводниками. Предложенные методы допирования могут быть рекомендованы как способ улучшения химической стабильности и оптимизации транспортных характеристик кислород-ионных и протонных проводников со структурой перовскита. Данные о строении и физико-химических свойствах твердых растворов и индивидуальной фазы могут быть использованы в справочной литературе.

Степень обоснованности и достоверности научных положений работы, выводов и заключений соискателя не вызывают сомнений. Все научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных при помощи современного и надежного оборудования. Анализ экспериментальных данных и расчеты основаны на использовании фундаментальных и общепринятых законов и правил. Обнаруженные закономерности свойств также не противоречат этим законам и согласуются с литературными данными.

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Беловой К.Г. имеет традиционную структуру и отличается хорошо выстроенной логикой изложения материала. Основной материал изложен в семи главах, взаимосвязанных между собой и последовательно раскрывающих обоснование выбранной темы, цели и задачи, этапы их достижения. В главах с третьей по седьмую представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Автором изучены структурные особенности, механизмы процессов гидратации, химическая стабильность и транспортные характеристики твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5x}\text{F}_x$, впервые синтезированной фазы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ с полностью комплектной анионной подрешеткой. На основании полученных результатов автор предлагает разработанные методики синтеза новых твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) 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. В работе тщательно изучена локальная структура и электрофизические свойства данных твердых растворов в зависимости от температуры и состава окружающей атмосферы. Показано, что введение малых добавок атомов неметаллической природы (фтора и фосфора) повышает ионную проводимость (кислород-ионную и протонную) сложного оксида. Интересны, с научной точки зрения, сведения по процессам гидратации, показано, что степень гидратации уменьшается с увеличением содержания допантов. Впервые получен оксифторид $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$, доказана его принадлежность к структурному типу двойного перовскита, аттестованы физико-химические свойства. Особый интерес вызывают исследования химической стабильности данных протонпроводящих оксидов.

Результаты проведенных автором исследований соответствуют цели работы и сформулированы в виде восьми выводов, аргументированных и экспериментально обоснованных.

Автореферат полностью отражает содержание, результаты и выводы диссертационной работы.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 6 статей, опубликованных в ведущих российских и зарубежных журналах из перечня ВАК РФ, и очень большое количество докладов на различных конференциях.

В тексте работы встречаются некоторые опiski и опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

При знакомстве с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1) Как контролировалось содержание ионов фтора в твердых растворах $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$?

2) Изучение микроструктуры и химического состава материалов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) лучше проводить на шлифах поперечного сечения. Приводить результаты микрорентгеноспектрального анализа, полученные на сломе, с точностью до второго знака после запятой не вполне корректно.

3) Могут ли ионы фтора принимать участие в ионном переносе в рассматриваемых системах?

4) В работе не приведены плотности полученных керамических образцов.

5) На процессы взаимодействия порошкообразных материалов с газовой фазой большое влияние оказывает их удельная поверхность, однако результаты гранулометрического анализа порошков в работе не представлены.

6) На стр. 43 не совсем понятно указаны температурные режимы измерений электропроводности. Создается впечатление, что спектры импеданса снимались на фоне меняющейся температуры.

7) Недостаточно полно приведены рентгеновские данные по исследованию границ существования твердых растворов.

Высказанные вопросы и замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации.

Общее заключение

Диссертация Беловой Ксении Геннадьевны на тему «Физико-химические свойства протон-проводящих двойных перовскитов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$: структура, ионный транспорт, химическая стабильность» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит существенные научные результаты, направленные на решение актуальной задачи исследования структуры, механизмов гидратации и протонной проводимости, закономерностей влияния анионного и оксоанионного допирования на транспортные характеристики и химическую стабильность протонпроводящих оксидов. Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. Выводы и заключения, сделанные автором по работе, обоснованы и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

По объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и заявленной научной специальности 02.00.04 – физическая химия. Считаю, что автор диссертации, Белова Ксения Геннадьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент,
заведующий лабораторией
электрохимического материаловедения
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук,

Кузьмин Антон Валериевич
15 сентября 2017 г.

620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
эл. почта: a.v.kuzmin@yandex.ru
телефон: +7 (343) 362-32-40

Подпись А.В. Кузьмина заверяю,
зам. директора ИВТЭ УрО РАН
по научной работе, к.х.н.



А.Е. Дедюхин