

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Короны Даниила Валентиновича на тему «Транспортные и термические свойства протонных проводников $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$, $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ и $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Короны Даниила Валентиновича посвящена установлению закономерностей влияния состава и особенностей структуры на физико-химические свойства высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) на примере сложных оксидов $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$, $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ и $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$.

Актуальность диссертационного исследования определяется следующими факторами. Прежде всего, как в теоретическом, так и в практическом плане представляет интерес развитие системных знаний о взаимосвязи протонной проводимости, химической устойчивости и кристаллохимических особенностей сложных протонпроводящих оксидов. Влияние состава ВТПП на их гидратацию, устойчивость, протонную проводимость до настоящего времени изучено недостаточно. Грамотный выбор объектов исследования – сложнооксидных систем, содержащих структурные вакансии кислорода, но имеющих разные типы структуры, – позволил автору изучить влияние содержания вакансий кислорода, эффективного заряда кислорода, свободного объема ячейки, типа структуры на транспортные свойства, гидратацию и взаимодействие с углекислым газом. В прикладном аспекте, важность изучения ВТПП определяется их востребованностью для развития электрохимических технологий получения и накопления электроэнергии. ВТПП находят применение в таких электрохимических устройствах как твердооксидные топливные элементы, электролизеры, датчики и др., для повышения эффективности которых большое значение имеет поиск новых фаз с высокой проводимостью и химической устойчивостью.

В связи с вышесказанным представленное диссертационное исследование безусловно является актуальным. Актуальность работы подтверждается и тем,

что она выполнялась в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (2015–2017 гг.) «Фундаментальные основы химического дизайна многофункциональных материалов для водородной энергетики».

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 144 наименований и изложена на 163 страницах. Работа содержит 21 таблицу и 68 рисунков.

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и его публикационной активности.

В первой главе на основе анализа литературных данных сформулированы характеристики ВТПП, оказывающие определяющее влияние на протонную проводимость и химическую устойчивость к CO₂, подчеркивается необходимость поиска оптимального соотношения проводимости и устойчивости, обосновывается выбор объектов исследования, проведен анализ литературных данных о структуре и свойствах оксидов Ba₄Ca₂Nb₂O₁₁, BaLaInO₄ и La₆WO₁₂, на основе которых образуются твердые растворы, исследуемые в диссертационной работе, конкретизированы задачи исследования.

В второй главе описаны экспериментальные и расчетные методики, используемые автором для синтеза, аттестации и исследования образцов, а также для анализа полученных данных. Описан предложенный автором метод расчета эффективного заряда кислорода в сложных оксидах, который характеризует активность фазы к взаимодействию с водой и CO₂. Квалификация и обоснованность применения использованного комплекса современных физико-химических методов исследования не вызывает сомнений и подтверждает достоверность полученных результатов.

В третьей главе на основе рентгенофазового анализа показано, что в исследуемой области содержания лантана ($0 \leq x \leq 2$) образуются твердые растворы Ba_{4-x}La_xCa₂Nb₂O_{11+0,5x} и Ba₄Ca_{2-x}La_xNb₂O_{11+0,5x} с кубической структурой, установлено влияние содержания лантана на параметры ячейки фаз Ba_{4-x}La_xCa₂Nb₂O_{11+0,5x}, Ba₄Ca_{2-x}La_xNb₂O_{11+0,5x} и La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}.

В четвертой главе проанализированы результаты термогравиметрического анализа (ТГА) для гидратированных фаз $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$, La_6WO_{12} и выявлено, что твердые растворы $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ способны к обратимому диссоциативному растворению паров воды, установлены закономерности влияния содержания вакансий кислорода, эффективного заряда кислорода и свободного объема решетки на способность фаз к гидратации.

Пятая глава посвящена исследованию транспортных свойств твердых растворов $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$ и La_6WO_{12} , в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и паров воды, проведен анализ влияния содержания лантана в твердых растворах $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$ на протонную проводимость; показано, что снижение свободного объема решетки приводит к снижению подвижности протонов.

В шестой главе представлены результаты исследования гидратации и транспортных свойств слоистых перовскитоподобных фаз состава $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ ($x=0,1$ и $0,2$). Показано, что степень гидратации этих слоистых фаз со структурой Раддлесдена-Поппера превышает номинальную концентрацию вакансий кислорода, что, по мнению автора, обусловлено внедрением воды в солеподобный слой.

В седьмой главе проведен анализ химической устойчивости к CO_2 твердых растворов $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ и фаз с разным типом структуры – $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11,5}$ (перовскит), $La_{28,15}W_{4,85}O_{55,28}$ (флюорит) и $BaCa_{0,2}La_{0,8}InO_{3,9}$ (слоистая структура типа Раддлесдена-Поппера). Показано влияние основности исследуемых сложных оксидов на устойчивость к CO_2 . С помощью метода импеданса показано, что в неслоистых структурах – оксидах на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и La_6WO_{12} – взаимодействие с CO_2 приводит к значительной деградации электрических свойств и-за увеличения сопротивления межзеренных границ, в то время как незначительная деградация сопротивления слоистой фазы $BaCa_{0,2}La_{0,8}InO_{3,9}$ объясняется замедленной кинетикой взаимодействия.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- показана способность оксидов $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$ и $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ к обратимому поглощению паров воды, доказана реализация в них протонного переноса;
- предложен критерий – величина эффективного заряда кислорода – для оценки способности ВТПП к гидратации и устойчивости к CO_2 и методика определения эффективного заряда кислорода в сложных оксидах, установлены корреляции между эффективным зарядом кислорода, гидратацией и устойчивостью к CO_2 исследуемых ВТПП;
- показано влияние свободного объема решетки на протонную проводимость исследуемых ВТПП;
- установлены закономерности влияния химического состава, или связанного с ним эффективного заряда кислорода, на деградацию проводимости ВТПП.

Результаты исследования влияния состава и структуры на протонную проводимость, способность к гидратации и устойчивость к CO_2 исследованного ряда ВТПП представляют несомненную **практическую значимость** диссертации. Данные о взаимосвязи структуры, состава и транспортных свойств твердых растворов $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$, $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ и $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$, представленные в работе, обеспечивают возможность целенаправленного поиска функциональных материалов для применения в электрохимических устройствах.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 6 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах.

Комплексный подход и использование широкого спектра современных методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертационным исследованием возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В уравнении 2.21 (с.72), описывающем гидратацию воды в оксидах на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, предполагается, что протонные дефекты OH^\bullet

образуются в регулярных позициях ионов кислорода, в то время как в структурных кислородных вакансиях размещаются только ионы кислорода, которые рассматриваются как межузельные дефекты O_i^{II} . Это означает, что в кристаллической решетке существуют неэквивалентные позиции ионов кислорода. Данное предположение требует обоснования.

2. Керамические образцы $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$ имели сравнительно низкую плотность (80-90%). Учитывалась ли пористость при расчете удельной проводимости этих образцов?
3. Не указаны погрешности определения структурных параметров (Таблицы 3.2, 4.1, 6.1), энталпии гидратации (Таблица 4.1), проводимости и чисел переноса (Глава 5).
4. Работа написана хорошим научным языком, однако в тексте встречаются неудачные выражения, например, «протоны H^+ , H_3O^+ , NH_4^+ » (с. 11), или «параметры ячейки зависят ... от размеров иона кислорода и вакансии кислорода» (с. 7), хотя автор полагал размеры иона и вакансии постоянными, а рассматривает влияние концентраций.
5. Есть замечания к оформлению рисунков: на рис. 5.7 приведены параметры, смысл которых не комментируется ни в тексте, ни в подрисуночной подписи, на голографах импеданса (рис. 5.1 и 7.8) следовало указать частоты.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании. Рецензируемая работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и практическую значимость. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты работы опубликованы в печати.

По объему, актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа «Транспортные и термические свойства протонных проводников $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0,5x}$, $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0,5x}$, $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ и

La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}», представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук, отвечает требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Корона Даниил Валентинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
электрохимического материаловедения
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
д.х.н.,

Л
Лилия Адибовна
Дунюшкина
22 ноября 2019 г.

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
l_dun@ihte.uran.ru
+7 (343) 362-33-43

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:
Ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук



Л

А.О. Кодинцева