

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Короны Даниила Валентиновича  
«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 Д.В. по поиску и исследованию свойств новых высокотемпературных протонных проводников (ВТПП), служащих электролитами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), что обеспечивает **актуальность** задачи исследования. Актуальность работы подтверждается тем, что отдельные ее результаты получены в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ «Фундаментальные основы химического дизайна многофункциональных материалов для водородной энергетики».

**Достоверность** результатов обусловлена применением взаимодополняющих методов исследования образцов, применением современного экспериментального оборудования и хорошим согласием с литературными данными.

Диссертация состоит из введения, 7-ми глав, заключения и выводов, списка литературы из 144 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе приводится обзор научной литературы по теме работы: классификация протонных проводников, особенности протонной проводимости в них, сведения об их структуре, устойчивости по отношению к  $CO_2$  и энтальпии гидратации. Рассмотрены параметры, определяющие протонную проводимость и адекватные методы исследования. На основе этого определены объекты, сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе описаны экспериментальные и расчетные методы: твердофазный синтез оксидных ВТПП, рентгенография, в том числе полнопрофильный анализ, измерение электропроводности методом электрохимического импеданса в широком интервале температур и парциальных давлений водяного пара, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, в том числе совмещенная с масс-спектроскопией для анализа взаимодействующих газов.

В третьей главе приведены результаты рентгенографической аттестации твердых растворов  $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0.5x}$  и  $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0.5x}$ , данные сопоставлены с результатами исследования термических свойств при гидратации. Выполнен расчет энтальпии гидратации, результаты сопоставлены с данными об основности оксидов и их структурными особенностями.

В четвертой главе приведены результаты термического анализа и ДСК для всех исследованных составов, кроме содержащих индий.

В пятой главе исследованы транспортные свойства: температурные зависимости общей проводимости, выделение кислород-ионной части, определение ионных и протонных чисел переноса, протонной проводимости для всех исследованных фаз, кроме содержащих индий. Проведено сопоставление результатов с процессами дефектообразования в рассматриваемых оксидных ВТШ.

В шестой главе приведены результаты исследования гидратации и транспортных свойств, сопоставление с данными о структуре, для слоистых In-содержащих фаз  $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x}$ .

В седьмой главе выполнена оценка химической стабильности к  $CO_2$  для всех исследованных материалов.

Особое внимание привлекают ряд **впервые полученных результатов**:

1) Синтезированы и исследованы твердые растворы  $Ba_{4-x}La_xCa_2Nb_2O_{11+0.5x}$ ,  $Ba_4Ca_{2-x}La_xNb_2O_{11+0.5x}$ , установлены границы растворимости, исследована их структура, термодинамические и транспортные свойства.

2) Для фаз со слоистой структурой  $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x}$  при  $x=0 - 0.2$  впервые обнаружена протонная проводимость при  $T=500^\circ C$  и  $P_{H_2O}=2 \times 10^{-2}$  бар. Показано, что степень гидратации превышает номинальную концентрацию вакансий кислорода и обусловлена возможностью внедрения воды в солеподобный слой.

Эти и другие результаты обладают **практической значимостью**, они позволяют разрабатывать новые, более эффективные и стабильные электролиты для ТОТЭ, могут служить справочными данными. **Апробация работы:** представленные в работе результаты изложены в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах списка ВАК, а также представлены на международных и всероссийских конференциях.

По диссертации и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Для фаз состава  $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x}[V_O]_{0.5x} \cdot xH_2O$  показано, что удаление воды происходит в очень широком интервале от  $200^\circ C$  до  $800^\circ C$  в отличие от других исследованных в работе соединений. Какова природа кислородно-водородных групп в этих фазах, имеются ли другие формы, кроме отмеченных ОН-групп?
2. В работе анализируется зернограничное сопротивление и его изменение в процессе карбонизации образцов. Менялось при этом объемное сопротивление образцов различных составов?
3. Вывод о размещении молекул воды в солеподобном слое фаз  $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0.5x}$  было бы желательно подтвердить с помощью нейтронографии.

Высказанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость работы и не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.04 – физическая

химия. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертационная работа Корона Д.В. представляет собой законченное научное исследование и соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор Корона Даниил Валентинович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН

Титова Светлана  
Геннадьевна

09 декабря 2019

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101  
Тел. 232-90-75  
E-mail: sgitova@mail.ru

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

Долматов А.В.

