

ОТЗЫВ

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 изучению физико-химических свойств (транспортные характеристики, гидратация, химическая устойчивость) перовскитоподобных, $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ и $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$, флюоритоподобных, $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$, слоистых структур типа Раддлесдена-Поппера, $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$, и установлению закономерностей влияния состава и особенностей структуры на свойства ВТПП.

Актуальность

Высокотемпературные протонные проводники (ВТПП) на основе сложных оксидов являются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Преимуществами высокотемпературных протонных электролитов по сравнению с кислородпроводящими является более высокая проводимость при пониженных температурах за счет более низкой энергии активации. При пониженных температурах замедляются процессы деградации в компонентах топливных ячеек, что должно способствовать продлению их рабочего ресурса. Однако широкое применение высокотемпературных протонных электролитов ограничивается их низкой устойчивостью к парам воды и углекислому газу. Поэтому актуальной задачей является повышение устойчивости известных составов с протонной проводимостью за счет допирования редкоземельными элементами и поиск новых более стабильных фаз для ВТПП.

Для протонных проводников недостаточно изучены зависимости тип структуры → дефектность → степень гидратации → протонная проводимость. Имеется недостаточно сведений о деградации протонных проводников в атмосфере углекислого газа от их катионного состава. Поэтому автором в качестве модельных объектов вполне обоснованно выбрано три типа структур: 1) – перовскитоподобные на основе $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, 2) – флюоритоподобные вида $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ и 3) – составы слоистой структуры типа Раддлесдена-Поппера на основе $BaLaInO_4$. Выбор данных трех структур позволяет провести сравнительную характеристику их устойчивости в различных атмосферах и получить данные по транспортным свойствам для целого ряда протонных проводников. В связи со всем вышеуказанным, тема диссертационной работы является

актуальной в первую очередь с фундаментальной точки зрения, а исследования имеют перспективы практического применения.

Научная новизна работы сомнений не вызывает. Впервые синтезированы и исследованы твердые растворы $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$) и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ ($0 \leq x \leq 2$), $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Наиболее важными результатами являются:

- 1) Впервые исследованы процессы гидратации $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$, доказана их способность к обратимому поглощению паров воды;
- 2) Предложена методика оценки эффективного заряда кислорода как параметра льюисовской кислотности/основности сложных оксидов. Установлена корреляция эффективного заряда кислорода с энтальпией гидратации для твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$;
- 3) Исследованы транспортные свойства: проводимость и числа переноса твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$. Показано влияние геометрического параметра (свободного объема элементарной ячейки) на протонную подвижность.
- 4) Показано, что введение лантана в подрешетку щелочноземельного металла приводит к увеличению устойчивости электролита в атмосфере CO_2 .

Практическая значимость определяется тем, что результаты по исследованию устойчивости протонных электролитов в атмосферах, содержащих CO_2 , могут быть использованы при разработке новых оксидных композиций для ВТПП. Результаты исследования электротранспортных свойств оксидных ВТПП и расчета эффективного заряда кислорода и свободного объема элементарной ячейки могут применяться в качестве справочных данных.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений обеспечивается использованием современных методов исследования и приборов высокой точности. Идентификация полученных фаз проведена методом рентгеновской дифракции с обработкой результатов съемки с помощью пакета программ Fullprof-2011. Исследования термических свойств и гидратации выполнены методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией совмещенной с масс-спектрометрией. Электрические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода и паров воды. Выявленные закономерности не противоречат фундаментальным законам и положениям.

Основные научные результаты и их значимость для науки

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи научного исследования. Раскрыты научная новизна и практическая значимость проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования. Диссертантом приведены классификация твердых протонных электролитов и особенности механизма переноса протона, оценена энтальпия и выделены параметры для оценки влияния состава и структуры на протонную проводимость ВТПП. По литературным данным проведен анализ химической устойчивости к CO_2 протонных проводников на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 , химической устойчивости к CO_2 твердых растворов на основе $\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$. Автор диссертационной работы систематизировал данные по структуре и проводимости составов типа $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{VO}]_1$ и $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ с кислородными вакансиями. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность темы исследований. Автором четко сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе диссертации приведено описание экспериментальных и расчетных методов исследования, включая методику синтеза и инструментальных измерений. Материал, представленный в данной главе, демонстрирует, что в исследованиях использован комплекс современных физико-химических методов.

В третьей и четвертой главах представлены результаты рентгенофазовой аттестации синтезированных образцов и термогравиметрических исследований. В 4 главе также выполнен расчет энтальпии гидратации.

Пятая глава посвящена исследованию транспортных свойств твердых растворов перовскитоподобных и флюоритоподобных фаз в зависимости от P_{O_2} и температуры. Определено, что флюоритоподобная структура $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}[\text{VO}]_{2-1,5x}$ не уступает по протонной подвижности известному перовскиту $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-0,5x}[\text{VO}]_{0,5x}$.

В шестой главе представлены результаты исследования и обсуждения физико-химических свойств слоистых структур типа Раддлсдена-Поппера $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$, в которых впервые обнаружена протонная проводимость.

Седьмая глава посвящена исследованию химической устойчивости ВТПП к гидролизному разложению и взаимодействию с CO_2 . Установлено, что в образцах со структурой перовскита частичное замещение Ca на La повышает устойчивость электролита к CO_2 . Автор научного исследования выявил, что благодаря особенностям структуры, для слоистых фаз может замедляться кинетика взаимодействия с углекислым газом.

Полученные автором результаты исследований соответствуют цели работы и сформулированы в виде пяти выводов, которые аргументированы и подтверждены экспериментальными данными и соответствуют поставленным задачам.

Автореферат полностью отражает содержание, результаты и выводы диссертационной работы.

Материал диссертации, представляемый к защите, прошел достаточную апробацию. Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ, и доложено на 9 международных и российских конференциях.

При ознакомлении с диссертационной работой появились следующие замечания и вопросы:

- 1) В тексте встречаются отдельные опiski и опечатки, например, заголовок 2.9 оторван от текста.
- 2) Синтез порошков-прекурсоров для изготовления керамических образцов выполнен твердофазным методом. На основании чего сделан выбор метода синтеза?
- 3) По какой причине на рисунке 5.9 в промежутке x от 1,5 до 2,0 не выполнено ни одного измерения?
- 4) Приведенные данные энтальпии гидратации воды показывают значения от нескольких десятков кДж/моль до сотни и более. Теплота парообразования/конденсации воды составляет порядка 40 кДж/моль. Каков может быть механизм гидратации, чтобы энтальпия гидратации была столь значительной?
- 5) Каковы, по Вашему мнению, дальнейшие пути улучшения химической устойчивости в высокотемпературных протонных проводниках?

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в ходе обсуждения и не снижают научной ценности диссертационного исследования.

Общая оценка работы. В целом, диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное изучению физико-химических свойств (транспортные характеристики, гидратация, химическая устойчивость) перовскитоподобных, $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$, флюоритоподобных, $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1,5x}$, слоистых структур типа Раддлесдена-Поппера, $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$, и установлению закономерностей влияния состава и особенностей структуры на свойства ВТПП. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Полученные автором результаты достоверны. Выводы и заключения, сделанные диссертантом, обоснованы и соответствуют представленным в работе результатам.

По объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и заявленной научной специальности 02.00.04 – физическая химия.

Считаю, что автор диссертации, Корона Даниил Валентинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник
лаборатории химии соединений
редкоземельных элементов
ФГБУН «Институт химии твердого
тела» УрО РАН,
кандидат химических наук

Халиуллин Шамиль Минуллович
21 ноября 2019 года

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
эл. почта: Shamil58@rambler.ru
телефон: +7 9122931865

Подпись Ш. М. Халиуллина заверяю

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, Д.х.н.



Т. А. Денисова