

О Т З Ы В

официального оппонента Красненко Татьяны Илларионовны на диссертационную работу Старостиной Инны Анатольевны «Синтез и физико-химические свойства протонных проводников на основе станната бария», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа И.А. Старостиной посвящена поиску электролитных материалов для создания среднетемпературных протонпроводящих электролитов, работающих в диапазоне температур от 500 до 800 °С, поскольку в таком диапазоне температур становятся приемлемыми мощностные потери и значительно увеличивается выбор совместимых материалов компонентов электрохимических устройств. На сегодняшний день считается, что одними из наиболее перспективных в этом плане являются твердые растворы на основе цератов и цирконатов щелочноземельных элементов, однако и они не в полной мере удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электролитным материалам твердооксидных топливных элементов. Эти обстоятельства побуждают исследователей к расширению круга поиска протонных проводников, к комплексному исследованию процессов их синтеза и формирования физико-химических свойств, в том числе оловосодержащих перовскитов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 , а также станната бария, которым и посвящена диссертационная работа Старостиной И.А. Избранное направление работы *актуально*, поскольку эти исследования находятся в поле зрения фундаментальных и прикладных вопросов физической химии, посвященных формированию представлений о явлениях переноса в сложнооксидных материалах.

В настоящей работе автором, Старостиной Инной Анатольевной, была поставлена цель: установить взаимосвязь между составом и функциональными свойствами оловосодержащих материалов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 и акцепторно-допированных станнатов бария.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и трех приложений, списка литературы, содержащего 244 библиографических ссылки^о. Текст работы изложен на 147 страницах, включает в себя 73 рисунка и 15 таблиц. В диссертации обоснована актуальность тематики, формулируются основные цели, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту работы и сведения об апробации работы. Результаты, полученные разными методами, удовлетворительно коррелируют между собой, что подтверждает их **достоверность и надежность**. Текст автореферата отражает содержание диссертации.

В рамках настоящего исследования были решены следующие задачи: синтезированы порошковые и получены газоплотные однофазные керамические материалы твердых растворов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0,8-x}$

$x\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ с применением CuO в качестве спекающей добавки; установлена взаимосвязь между составом и микроструктурными, гидратационными, термомеханическими и транспортными свойствами.

Обобщенные результаты исследований и обнаруженные закономерности состоят в следующем:

- установлено положительное влияние введения олова в В-подрешетку перовскитов на основе BaCeO_3 и BaZrO_3 на химическую устойчивость Yb-допированного церата бария, а также на электропроводность Sc-допированного цирконата бария;

- показано, что CuO может быть использован в качестве спекающей добавки для получения газоплотной керамики $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ при пониженных температурах спекания;

- установлены закономерности изменения термомеханических свойств во взаимосвязи с гидратационной способностью полученных сложных оксидов со структурой перовскита;

- установлено наличие протонной проводимости, а также расширение электролитической области и соответствующего роста ионной проводимости с увеличением концентрации акцепторного допанта, с обозначением перспективности применения Y/Sc-допированных (от 20 мол.%) станнатов бария в качестве электролитов ТОТЭ;

- выявлена реализация электронного транспорта р-/п-типа для Y/Sc-допированных (менее 20 мол.%) станнатов бария и даны рекомендации по их применению в составе электродных материалов и селективных мембран.

Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным целям и задачам. Защищаемые положения обоснованы. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях.

Представленная исследовательская работа, выполненная И.А. Старостиной, обладает новизной и имеет определенное теоретическое и практическое значение. Продолжение работ в данном направлении может служить основой для создания конструктивных элементов электрохимических устройств. Кроме того, результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии и электрохимии.

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Известно, что при нагревании CuO при температуре $900-1050^\circ\text{C}$ восстанавливается до Cu_2O , при более высоких температурах восстанавливается до металлической меди. Учтены ли эти процессы при формировании проводящих свойств твердых растворов плотных компактированных образцов, в которые добавлена «спекающая добавка» CuO ?

2. В работе не уделено внимания обоснованию выбора ионов-содопантов. Необходимо объяснить, какие основные критерии лежали в основе их выбора.

3. При обсуждении термического поведения образцов при дилатометрических измерениях не рассмотрена возможность спекания образцов, которое может быть исключено при высокотемпературном рентгенофазовом исследовании. Чем может быть объяснено совпадение КТР $\text{BaSn}_{1-x}\text{YxO}_{3-\delta}$ при высоких температурах для различных концентраций допанта?

4. Для всех твердых растворов в работе зафиксирован температурный рост и последующее уменьшение параметров элементарной ячейки, объясняемое процессами гидратации и дегидратации. Не связало ли это явление с изменением зарядового состояния олова?

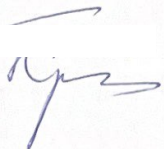
5. Есть ряд неудачных формулировок: «...установлены закономерности между изменением коэффициента термического расширения и гидратационными свойствами...» (стр.7), «...целесообразность их использования может быть оценена с точки зрения электропроводности...» (стр.29), «...сточка зрения уровня проводимости..», «...с точки зрения электролитической области...» (стр.37), «...с точки зрения объемной проводимости...» (стр.38), «...с точки зрения литературных данных...» (стр.39).

Заключение

Диссертационная работа Старостиной Инны Анатольевны «Синтез и физико-химические свойства протонных проводников на основе станната бария» представляет собой законченное научное исследование. Разделы работы взаимосвязаны, выводы находятся в соответствии с полученными автором результатами. Результаты работы опубликованы в 10 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, представлены на 15 конференциях международного и российского уровня. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации. **Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и соответствует требованиям п.9**

«Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная проблема. Полагаю, что Старостина Инна Анатольевна заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:



Красненко Т. И.

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,
доктор химических наук,
профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии твердого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

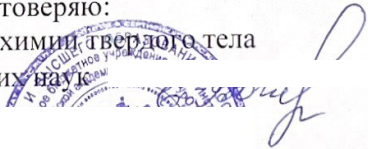
Телефон: (343) 362-33-03

Факс: (343)374-44-95

Эл.почта: krasnenko@ihim.uran.ru

«30» ноября 2023

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:
Ученый секретарь Института химии твердого тела
УрОРАН, кандидат химических наук



Богданова Е.А.

«30» ноября 2023

