

Отзыв

на автореферат диссертации Даниила Валентиновича Короны “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 $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1.5x}$ ”, предоставленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Твердооксидные материалы, демонстрирующие при повышенных температурах (400–800 °С) протонный перенос, являются актуальными объектами, исследование которых проводится практически во всех развитых странах мира. Интерес к ним обусловлен возможностью достижения достаточно высоких значений концентрации/подвижности протонов, приводящих, соответственно, к такой результирующей ионной проводимости, которая может превышать ионную проводимость ряда кислородионных электролитов. С практической точки зрения, исследование новых протонных проводников важно для разработки электрохимических устройств твердооксидного типа (топливные элементы, электролизеры, насосы, датчики, мембранные реактора) с приемлемыми характеристиками при рабочих температурах. С материаловедческой точки зрения, полезно знать, как целенаправленная модификация базовой структуры может влиять на ионный перенос сложных оксидов, позволяя идентифицировать составы фаз с наиболее выраженным протонным транспортом.

Диссертационная работа Д.В. Короны находится на стыке этих упомянутых направлений. С одной стороны, им изучены закономерности формирования высоких значений проводимости в зависимости от вариации состава фаз в широких концентрационных диапазонах, а также выявлены взаимосвязи между концентрацией протонов (и энтальпией гидратации), начальной концентрацией кислородных вакансий и эффективным зарядом кислорода. Это представляет прогнозирующую основу для выбора наиболее оптимальных протонных проводников для практических приложений. С другой стороны, ими затронуты чисто прикладные вопросы, а именно – долговременная устойчивость полученных материалов с точки зрения их взаимодействия с CO_2 . Устойчивость была оценена на основе сопоставления годографов импеданса, записанных в интервале одного месяца, а также анализа термогравиметрических данных (более подробно представлено в разделе 7.1 диссертационной работы). По совокупности представленных данных можно утверждать, что работа удовлетворяет признакам актуальности, значимости и научной ценности.

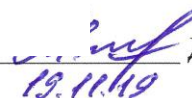
При ознакомлении с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. В ряде случаев графические материалы неудачно выполнены, поскольку их сложно анализировать (например, рисунки 2б,в, 8, 11, 14а, 16), даже с учетом цветового оформления.
2. Непонятно, как определен свободный объем элементарной ячейки (Таблица 1). Если опираться на ионные радиусы по Шеннону, свободный объем церата и цирконата бария должен находиться на уровне 30 и 20 Å³ соответственно, см., например, работу Zajac et al. *Solid State Ionics* 225 (2012) 297–303. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.05.024.
3. Какова погрешность расчета чисел переноса протонов (рисунок 8)?
4. Хотелось бы видеть результаты обработки рентгеновских данных по методу Ритвельда не только для безводной фазы (рисунок 12), но и гидратированной.
5. При обсуждении рисунка 15 отмечено, что “...изменения вида годографа импеданса за счет прироста зернограничного сопротивления в результате взаимодействия с CO_2 ...”. Значит ли это, что объемное сопротивление не изменяется? Или оно изменяется, но его вклад незначителен относительно доминирующего зернограничного сопротивления? Какова относительная плотность образцов, на которых были сняты спектры импеданса?

Отмеченные вопросы и замечания ни в коем случае не снижают научную ценность работы и хорошего впечатления от ее прочтения. Подытоживая, можно заключить, что автореферат в полной мере отражает диссертационную работу, а сама она является законченным научным исследованием, полностью соответствуя п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Поэтому считаю, что Даниил Валентинович Корона заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

620137, г. Екатеринбург,
ул. Академическая, д. 20
тел.: +7 343 3623202
e-mail: dmitrymedv@mail.ru


19.11.19 Дмитрий Андреевич Медведев

Подпись Д.А. Медведева заверяю.
Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН
кандидат химических наук





____ Анна Олеговна Кодинцева