

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **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  $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ »,**  
**представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

В настоящее время замена традиционных кислородпроводящих твердых электролитов на протонпроводящие твердооксидные материалы является одним из перспективных направлений в области создания электрохимических устройств генерации энергии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), адаптированных к работе в интервале умеренных температур (400-600°C). Поиск новых протонпроводящих твердых электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью и химической стабильностью при умеренных температурах, является одной из приоритетных задач, решаемой в этой области. В связи с этим диссертационная работа Корона Д.В., посвященная изучению физико-химических свойств сложнооксидных фаз ( $Ba_{4-x}La_x$ ) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ ,  $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ ,  $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ ,  $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ , является **актуальной** и имеет как **научную**, так и **практическую значимость**.

В работе проведено комплексное исследование электротранспортных, гидратационных и химических свойств сложнооксидных фаз, относящихся к структурам двойного перовскита (( $Ba_{4-x}La_x$ ) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ ,  $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ ) и слоистых фаз Раддлесдена-Поппера ( $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$ ), а также флюоритоподобной структуре ( $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ ). Полученные результаты позволили установить закономерности влияния состава и структуры на транспортные характеристики и химическую стабильность исследованных материалов. Использование различных взаимодополняющих физико-химических методов исследования позволило автору получить значительный объем интересных экспериментальных данных, интерпретация которых проведена высоком научном уровне. **Достоверность** представленных на защиту результатов не вызывает сомнений.

Однако по тексту автореферата имеются некоторые **вопросы** и **замечания**, которые требуют пояснения:

1. При синтезе твердых растворов ( $Ba_{4-x}La_x$ ) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$  и  $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$  необходимо пояснить, каким образом было показано, что в первом случае весь лантан замещает только барий, а во втором – только кальций? Имеются ли данные по уточнению заселенности позиций атомов, подтверждающие это утверждение? Наиболее вероятным представляется возможность частичного замещения как бария, так и кальция.
2. На рис. 2б приведен общий вид полученных ТГ-кривых для всех составов ( $Ba_{4-x}La_x$ ) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$ . Требуется пояснения корректность фразы «~90% от общего эффекта» применительно ко всем исследованным образцам, если каждый из них имеет свою степень гидратации.
3. Почему величины эффективного заряда кислорода приведены с различным количеством значащих цифр после запятой (Таблица 1)? Какова ошибка расчета приведенных величин? Для составов ( $Ba_{4-x}La_x$ ) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$  и  $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5}$  величина  $Z_{эфф}$  фактически одинакова и лежит в интервале 0.88-0.89, однако в случае ( $Ba_{4-x}La_x$ ) $Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$  энтальпия

гидратации имеет сильную зависимость от состава, а для  $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5}$  – нет. Чем обусловлено такое поведение?

4. На рис. 9 (стр. 15) приведены зависимости проводимости от парциального давления паров воды ( $P_{\text{O}_2}=0,21$  бар): (а)  $(\text{Ba}_{3,5}\text{La}_{0,5})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,25}$  ( $x=0,5$ ); (б)  $(\text{Ba}_3\text{La})\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11,5}$  ( $x=1$ ). Чем обусловлено отсутствие симбатности приведенных зависимостей при варьировании температуры?

5. В таблице 2 (стр. 17) приведены параметры элементарной ячейки фаз слоистых фаз состава  $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$  ( $x=0,1$  и  $0,2$ ). Известно, что кристаллическая структура 1 члена гомологического ряда фаз Радлессдена-Поппера (структурный тип  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) представляет собой структуру срастания перовскитных блоков и блоков типа  $\text{NaCl}$ . Как правило, параметры элементарной ячейки структуры типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  соответствуют  $a \approx a_{\text{перовскита}}$ , а  $c \approx 3a$ . Чем вызвано некоторое несоответствие приведённых величин в таблице 2 с базовыми параметрами данного структурного типа?

6. Импедансные спектры на рис. 15 (стр. 19) приведены не очень удачно. Прирост зернограничного сопротивления, который обсуждается в тексте автореферата, на спектрах явно не выражен. Скорее всего, увеличение сопротивления образцов обусловлено переходом от однофазного материала к композитному, вследствие образования распределенной матричной структуры с примесями непроводящих фаз.

7. Имеются ли какие-нибудь данные по величинам коэффициентов термического расширения исследованных протонпроводящих твердых электролитов?

Высказанные замечания не снижают ценность интересной и актуальной работы, результаты которой отражены в российских научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также апробированы на научных конференциях различного уровня. Диссертационная работа КОРОНЫ Даниила Валентиновича соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий Отделом функциональных материалов  
для химических источников энергии  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института проблем химической физики  
Российской академии наук  
кандидат химических наук

142432, Московская область, Ногинский район  
город Черноголовка, проспект академика Семёнова,  
тел. (496) 522-16-14  
e-mail: lyskov@icp.ac.ru

18 ноября 2019 года



Лысков Николай Викторович

