

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Корона 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
 $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$ »

на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Общий тренд в разработке и исследовании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) - снижение их рабочей температуры до 700-500°C, что позволит расширить перечень используемых материалов, упростить конструкцию, увеличить срок службы. Для достижения этой цели, кроме активных электродов, требуется синтезировать высокопроводящие и стабильно работающие твердые электролиты. По сравнению с кислородными электролитами принципиальные преимущества в этой ситуации имеют оксидные протонные твердые электролиты вследствие существенно более низкой энергии активации переноса протона.

К настоящему времени наиболее подробно изучены и описаны в литературе протонные проводники на основе простых оксидов, а также простых соединений типа перовскитов. Но задача синтеза высокопроводящего и химически стойкого по отношению к CO_2 и H_2O протонного электролита, вообще говоря, не решена. Поэтому важной и актуальной задачей является получение системных знаний о взаимосвязи между величиной протонной проводимости, химической устойчивостью и кристаллохимическими особенностями протонпроводящих оксидов. И эта задача поставлена и решалась в данной диссертационной работе на примере новых сложнооксидных систем, указанных в названии темы.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (2015–2017 гг.) «Фундаментальные основы химического дизайна многофункциональных материалов для водородной энергетики».

Выбор автором комплекса методов исследования отвечал целям и задачам: необходимые структурные исследования проведены методом рентгеновской дифракции; термические свойства и гидратация исследованы методами ТГА и ДСК, совмещенными с масс-спектрометрией; измерения электропроводности выполнены методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода и паров воды. Используемые методы и приборы соответствуют современному уровню исследований, оценка погрешностей измерений объективна, результаты внутренне непротиворечивы и согласуются с известными литературными данными. поэтому достоверность результатов, полученных в работе, не вызывает сомнений.

Обращает внимание большой объем выполненной работы. Видно, что полученный массив данных обработан и систематизирован с единых позиций, а выбранные методы и объекты исследования позволили автору получить ряд новых и интересных данных, установить важные закономерности, связывающие гидратацию и протонный перенос со структурными параметрами. Следует отметить, что этому способствовала важная методическая новизна, а именно: предложена методика оценки эффективного заряда кислорода как параметра льюисовской кислотности/основности сложных оксидов. Отмечая новизну, укажем, что впервые установлена корреляция эффективного заряда

кислорода с энтальпией обратимому поглощению паров воды. гидратации для твердых растворов $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$. Любопытно, что показано влияние геометрического параметра (свободного объема элементарной ячейки) на протонную подвижность. Проведенная сравнительная оценка влияния состава и структуры исследованных сложных оксидов на химическую устойчивость к CO_2 привела к важному для практического применения выводу: замещение ЦЗМ на лантан повышает химическую устойчивость фаз.


Результаты диссертации представлены в достаточно большом списке работ, состоящем из 6 статей. Работа апробировалась на Российских и Международных конференциях, имеется 9 тезисов докладов.

Автореферат хорошо и полно иллюстрирован, приведено 16 красочных рисунков. Материал ясно и четко изложен.

Замечание: Ясно, что установленная в работе корреляция свободного объема элементарной ячейки и протонной подвижности не является прямой, принимая во внимание ничтожно малый размер протона. Следовало бы обсудить, какой физический параметр действительно может влиять при этом на подвижность протона.

Однако сделанное замечание не умаляет несомненных достоинств выполненной диссертационной работы.

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

Ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук  Горелов Валерий Павлович

Адрес почтовый: Россия, 620990 г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Подпись Горелова В.П. удостоверяю:
Ученый секретарь Института
высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, к.х.н.



Кодинцева Анна Олеговна

2.12.2019.