

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **КОРОНЫ Даниила Валентиновича**

### «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

Диссертационная работа Корона Даниила Валентиновича посвящена исследованию высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) на основе ниобата бария-кальция  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ , обладающих структурой двойного перовскита, и сравнению свойств данного материала со свойствами флюоритоподобной фазы  $La_{28-x}W_{4+x}O_{54+1,5x}$  и слоистой структуры состава  $BaLaInO_4$ .

ВТПП на основе сложных оксидов являются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Главным преимуществом ВТПП по сравнению с кислород-ионными ТОТЭ является их более низкая рабочая температура, что позволяет надеяться на существенное удешевление стоимости производимой электроэнергии, а также на увеличение срока службы ТОТЭ. Применение ВТПП в значительной степени сдерживается из-за проблемы низкой химической устойчивости данных материалов к парам воды и углекислому газу. Химическая активность сложного оксида к  $H_2O$  и  $CO_2$  обычно связывается с присутствием ЦЗМ в его составе. Поэтому в настоящее время актуальным является поиск и исследование новых фаз с пониженным содержанием ЦЗМ, с одной стороны, и получение системных знаний о взаимосвязи между величиной протонной проводимости, химической устойчивостью и кристаллохимическими особенностями сложнооксидных соединений, с другой. Двойной перовскит  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  способен инкорпорировать существенные концентрации протонных дефектов и проявлять протонную проводимость. Высокая толерантность  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$  и наличие вакансий кислорода в решетке позволяет осуществить замещение щелочноземельных компонентов  $Ba^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  на  $La^{3+}$  с образованием твердых растворов  $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$  и  $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$ . Данные соединения ранее не были исследованы и могут быть использованы, как модельные объекты. В литературе традиционно особое внимание уделялось проблемам взаимодействия  $CO_2$  с перовскитами  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , тогда как вопросы, связанные с химической устойчивостью ниобата бария-кальция  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ , описаны недостаточно.

Выбор автором объектов исследования позволяет комплексно изучить влияние на протонную проводимость, гидратацию и химическую устойчивость таких основных химических и геометрических факторов, как концентрация вакансий кислорода, кислотность/основность фазы (эффективный заряд кислорода), свободный объем элементарной ячейки, тип структуры.

Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования и приборов высокой точности. Структуру синтезированных образцов определяли методом рентгеновской дифракции; термические свойства и гидратация исследованы методом термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, совмещенной с масс-спектрометрией; электрические измерения выполнены методом импедансной спектроскопии в широком интервале температур и парциальных давлений. Все измерения проведены в контролируемых условиях (температура, парциальные давления  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ).

При выполнении диссертационной работы получены новые важные результаты.

Впервые синтезированы твердые растворы  $(Ba_{4-x}La_x)Ca_2Nb_2O_{11+0,5x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) и  $Ba_4(Ca_{2-x}La_x)Nb_2O_{11+0,5x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ),  $BaLa_{1-x}Ca_xInO_{4-0,5x}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Показано, что параметры элементарной ячейки зависят не только от радиусов замещающих атомов, но также от размеров иона кислорода и вакансии кислорода.

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 способность к обратимому поглощению паров воды. Предложена методика оценки эффективного заряда кислорода как параметра льюисовской кислотности/основности сложных оксидов. Установлена корреляция между эффективным зарядом кислорода и энтальпией гидратации для твердых растворов  $(\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x)\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$  и  $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x)\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ . Исследованы транспортные свойства: проводимость и числа переноса твердых растворов всех составов и доказана реализация протонного переноса в них. Показано влияние геометрического параметра на протонную подвижность.

Проведена сравнительная оценка влияния состава и структуры исследованных сложных оксидов на химическую устойчивость к  $\text{CO}_2$  и показано, что введение лантана в подрешетку ЩЗМ приводит к увеличению устойчивости к  $\text{CO}_2$  фаз на основе  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  вследствие меньшей основности  $\text{La}_2\text{O}_3$  по сравнению со щелочноземельными оксидами. Отмечается, что для практического применения решающее значение может иметь именно долговременная устойчивость фазы к  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  и стабильность проводимости. Для слоистых фаз  $\text{BaLa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{InO}_{4-0,5x}$  наблюдается замедленная кинетика взаимодействия с  $\text{CO}_2$ .

Представленные в автореферате результаты соответствуют современному научно-техническому уровню; их обоснованность и достоверность обеспечены использованием современных методов и оборудования. Высокий научно-технический и методический уровень и новизна выполненной работы подтверждается апробацией полученных результатов на конференциях и публикацией статей в реферируемых журналах и трудах конференций.

Полученные результаты имеют важное научное и прикладное значение и могут быть использованы организациями, занимающимися разработкой устройств с использованием ВТПП. Выполненная оценка влияния всех факторов на проводимость, гидратацию и химическую стабильность позволит планировать состав и структуру ВТПП с прогнозируемыми оптимальными свойствами. Данные о строении и физико-химических свойствах могут быть полезны для использования в справочной литературе, монографиях и курсах лекций по ионике твердого тела.

Материал диссертации изложен ясно и грамотно.

Диссертационная работа Короны Даниила Валентиновича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний. 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.

Аксенова Татьяна Ивановна  
Кандидат физико-математических наук,  
Ведущий научный сотрудник лаборатории радиационной диффузии  
Институт ядерной физики, Республика Казахстан  
ул. Ибрагимова, 1, 050032, г. Алматы, Казахстан  
Email: [aksenova@inp.kz](mailto:aksenova@inp.kz)

*С. 25.11.2019*

Подпись ВНС Аксеновой Т. И. удостоверяю  
Ученый секретарь ИЯФ РК

*С. 25.11.2019*  
\_\_\_\_\_ к.ф.-м.н. Козтаева У.П.

