

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Тарасовой Наталии Александровны на тему «Новые галогензамещенные перовскитоподобные сложные оксиды: структура, ионный ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) транспорт, химическая устойчивость», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертационная работа Тарасовой Наталии Александровны посвящена установлению закономерностей влияния гетеровалентного анионного допирования на ионный транспорт в сложных оксидах с перовскитоподобной структурой, в которых вакансии кислорода являются собственными структурными дефектами.

**Актуальность** диссертационного исследования определяется следующими факторами. Сложные оксиды, обладающие высокой кислород-ионной и/или протонной проводимостью, могут применяться в качестве электролитов в твердооксидных электрохимических устройствах – топливных элементах, электролизерах, датчиках, концентраторах и т.д. В этой связи, поиск новых материалов с высокой ионной проводимостью является актуальной материаловедческой задачей. Поскольку влияние гетеровалентного анионного допирования на физико-химические свойства перовскитоподобных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки остается малоизученным, то развитие системных знаний о взаимосвязи состава, кристаллохимических особенностей и ионного транспорта в галогензамещенных оксидах представляет теоретический интерес. Грамотный выбор объектов исследования – сложнооксидных систем, содержащих структурные вакансии кислорода, со структурой перовскита и производной от нее – позволил автору изучить влияние структурных особенностей и анионного допирования на их транспортные свойства.

В связи с вышесказанным представленное диссертационное исследование безусловно является актуальным. Актуальность работы подтверждается и тем, что она была поддержана грантами РФФИ (№12-03-31234 мол\_а, №16-33-60018 мол\_а\_дк) и РНФ (№18-73-00006).

Для решения поставленных в работе задач использован **комплекс современных методов**. Структурные исследования проводили методами рентгеновской дифракции с последующим уточнением структуры методом полнопрофильного анализа Ритвелда, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для анализа микроструктуры и химического состава образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, потенциометрический и гравиметрический методы определения содержания галогена. Транспортные свойства образцов изучены методами импеданса, ЭДС и постоянноточковой поляризации. Термические свойства и способность исследуемых оксидов к гидратации исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектроскопии. Для идентификации кислородно-водородных групп был применен метод ядерного магнитного резонанса. Выбор методов исследования является вполне обоснованным и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей. Большой объем полученных экспериментальных данных, применение современных математических методов анализа данных, соответствие друг другу результатов, полученных различными методами, позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- впервые получены галогензамещенные (F, Cl) сложные оксиды на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  со структурой браунмиллерита,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  со структурой перовскита и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  со структурой двойного перовскита и доказано, что ионы галогена занимают позиции кислорода в кристаллической решетке оксида;
- доказана способность галогензамещенных оксидов к гидратации, установлено влияние типа и содержания галогена на степень гидратации, а также на локальную симметрию и локализацию протонов в кристаллической решетке;
- впервые изучено влияние содержания фтора и хлора на проводимость галогензамещенных оксидов: обнаружено увеличение кислород-ионной и протонной проводимости при малых концентрациях галогена, выявлен механизм влияния анионного замещения на подвижность носителей заряда; показано, что исследуемые галогензамещенные оксиды являются протонными электролитами во влажном воздухе при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ ;
- установлено увеличение химической устойчивости сложных оксидов к углекислому газу при замещении кислорода галогеном;
- впервые показана способность к гидратации галогензамещенных (F, Cl, Br) сложных оксидов на основе  $\text{Ba}_2\text{InO}_4$  со структурой Раддлсдена-Поппера.

Установление механизма влияния анионного замещения на транспортные свойства перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки представляет несомненную **теоретическую значимость** работы.

Синтез новых электролитов с высокой протонной проводимостью и повышенной химической устойчивостью с применением нового подхода – анионного допирования – и выявление закономерностей влияния структуры и состава на транспортные свойства галогензамещенных сложных оксидов

обеспечивают возможность целенаправленного поиска функциональных материалов для применения в электрохимических устройствах и составляют **практическую значимость** работы.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы из 218 наименований и изложена на 255 страницах. Работа содержит 23 таблицу и 187 рисунков.

**Во введении** сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** на основе анализа литературы по физико-химическим свойствам перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки сформулировано заключение об актуальности изучения влияния анионного допирования на ионный транспорт.

**Вторая глава** посвящена описанию методов, используемых автором для синтеза, аттестации и исследования образцов, и для анализа полученных данных.

**В третьей главе** приведены данные о протяженности областей гомогенности галогензамещенных твердых растворов на основе  $Ba_2In_2O_5$ ,  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  и  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ , кристаллической и локальной структуре как безводных, так и гидратированных оксидов. На основе анализа ИК и КР спектров установлено, что ионы галогена встраиваются преимущественно в анионные тетраэдры, координирующие катионы металла.

**В четвертой главе** установлена способность к обратимой гидратации исследуемых галогензамещенных оксидов и выявлены факторы, определяющие степень гидратации – это неспособность тетраэдров  $[MO_3F]$  к трансформации в октаэдры при гидратации в случае фторзамещенных оксидов, а также уменьшение свободного объема элементарной ячейки в случае хлорзамещенных

оксидов. Установлено, что при анионном допировании происходит дифференциация связей М–О, что приводит к появлению неэквивалентных ОН<sup>-</sup> групп, часть которых имеет более высокую подвижность.

**В пятой главе** установлены закономерности влияния типа и содержания галогена, температуры, влажности, парциального давления кислорода на транспортные свойства галогензамещенных сложных оксидов на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ . Доказано, что кислород-ионная и протонная проводимость оксидов с перовскитоподобной структурой может быть увеличена путем анионного допирования.

**В шестой главе** доказана способность оксигалогенидов на основе  $\text{Ba}_2\text{InO}_4$  со структурой Раддлесдена–Поппера к диссоциативному поглощению воды и протонному переносу, сделано заключение о перспективности поиска высокопроводящих протонных электролитов на основе оксидов данного типа.

**В седьмой главе** показано, что замещение кислорода фтором или хлором увеличивает химическую устойчивость исследуемых оксидов к углекислому газу.

Следует отметить, что все важнейшие результаты, полученные в диссертационном исследовании, и их интерпретация на момент опубликования были новыми и соответствовали мировому уровню, о чем свидетельствуют публикации автора в высокорейтинговых международных научных журналах (*Journal of Alloys and Compounds*, *Solid State Ionics* и др.).

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией Тарасовой Н.А. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Известно, что при получении сложных оксидов, содержащих барий, возникает проблема, связанная с испарением бария при высоких

температурах. Были ли предприняты меры для предотвращения потерь бария, а также потерь галогена при синтезе и спекании образцов?

2. В работе синтезированы галогензамещенные оксиды с дефицитным и стехиометрическим (комплектным) номинальным содержанием бария. Однако, по данным энергодисперсионного микроанализа, разброс фактического содержания бария в образцах в некоторых случаях превышает номинальную разницу (см. Табл. 3.4 на с. 90). Целесообразно ли в таком случае рассматривать оксиды с дефицитным и стехиометрическим номинальным содержанием бария ( $Ba_2In_2O_{5-0.5y}F_y$  и  $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ ,  $Ba_4In_2Zr_2O_{11-0.5y}F_y$  и  $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ ,  $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5y}F_y$  и  $Ba_{4-0.5x}Ca_2Nb_2O_{11-x}F_x$ ) как отдельные системы?
3. Дефектность бариевой подрешетки могли бы подтвердить данные ИК и КР спектроскопии. К сожалению, в работе не представлены результаты анализа пиков, связанных с колебаниями  $Ba-[MeO_n]$ , и не на всех спектрограммах приведены соответствующие частотные области. Возможно ли на основании данных ИК и КР утверждать об изменениях в бариевой подрешетке в дефицитных и комплектных по барию оксидах?
4. Протонную проводимость оксидов на основе  $Ba_2In_2O_5$  определяли как разность ионной проводимости во влажной атмосфере и фтор-ионной проводимости в сухой атмосфере (Рис. 5.18), то есть в предположении, что во влажной атмосфере кислород-ионный перенос отсутствует, что, однако, не доказано. Для проверки данного предположения следовало сравнить протонную проводимость, полученную вычитанием, с рассчитанной как произведение измеренных общей проводимости и чисел переноса протонов.

5. В работе обсуждается проводимость объема зерен исследуемых галогензамещенных оксидов, полученная из данных импеданса. Влияет ли анионное допирование на сопротивление границ зерен?
6. Имеется ошибка в выражении 2.24 (с. 69), описывающем относительную погрешность измерения проводимости.
7. На Рис. 3.5 и 3.19 не указано, какими символами обозначена пикнометрическая и рентгенографическая плотность.

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на решение актуальной проблемы поиска новых материалов протонных электролитов для развития водородной энергетики. Работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов и представляет значительный вклад в понимание физико-химических свойств сложных оксидов с перовскитоподобной структурой. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным цели и задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации. Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, хорошо структурированы, каждый раздел резюмируется краткими выводами.

Считаю, что диссертационная работа Тарасовой Н.А. «Новые галогензамещенные перовскитоподобные сложные оксиды: структура, ионный ( $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) транспорт, химическая устойчивость» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», то есть представляет

собой научно-квалификационную работу, в которой представлены теоретические положения и экспериментальные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области создания новых протонных сложнооксидных электролитов с улучшенными функциональными свойствами методом анионного допирования.

Считаю, что автор диссертации, Тарасова Наталия Александровна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
электрохимического материаловедения  
Института высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН,  
д.х.н.,

Лилия Адиповна

Дунюшкина

27.10.2020

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20  
l\_dun@ihte.uran.ru  
+7 (343) 362-33-43

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:

Ученый секретарь

Института высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН,  
кандидат химических наук



А.О. Кодинцева