

ОТЗЫВ

официального оппонента Красненко Татьяны Илларионовны на диссертационную работу Тарасовой Наталии Александровны «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

Актуальность темы диссертации. В диссертационной работе Н.А. Тарасовой рассмотрены закономерности влияния анионного допирования на состав, строение и протон- и кислородпроводящие транспортные свойства новых галогензамещенных кислород дефицитных перовскитоподобных сложных оксидов. На сегодняшний день известно, что использование в качестве материалов электролита в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ перовскитоподобных сложных оксидов позволяет уменьшить их рабочие температуры. Такими соединениями являются соединения со структурой одинарного ($Ba_4In_2Zr_2O_{11}$) и двойного ($Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$) перовскита и браунмиллерита ($Ba_2In_2O_5$), поскольку обладают значительным количеством вакансий кислорода, что предполагает возможность реализации в них больших концентраций протонов при гидратации, а также высоких значений протонной проводимости. Достаточно полно исследовано и показано, что гетеровалентное допирование катионной подрешетки позволяет позиционировать эти соединения в качестве наиболее перспективных в практическом плане. Ожидаемо, что модифицирование путем гетеровалентного допирования анионной подрешетки также должно изменять функциональные свойства этих матричных фаз, однако имеющаяся в этом плане литературная информация носит эпизодический и несистемный характер и не дает целостного представления о вариации их служебных транспортных свойств.

Автором работы, Тарасовой Н.А., предпринято комплексное исследование галогензамещенных перовскитоподобных соединений и проведен анализ и учет влияния локализации и концентрации элементов-допантов на физико-химические свойства. Это позволяет оценить избранное направление работы как безусловно **актуальное**, поскольку данный цикл исследований лежит в круге фундаментальных вопросов химии твердого тела, посвященных особенностям формирования взаимосвязи «состав – структура – локальная структура – свойство». Кроме того, актуальность темы исследования также подтверждается ее поддержкой грантами РФФИ и РНФ.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и списка литературы. Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту. Первая глава диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования. Литературный обзор изложен логично, последовательно, компактно

и иллюстрирует важность темы исследований. Автором сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении. Во второй главе диссертации описаны использованные в работе методы синтеза и исследования пленочных и керамических материалов. В третьей главе представлены результаты исследований регулярной и дефектной кристаллической структуры безводных и гидратированных образцов, в том числе локальной, а также морфологии поверхности порошков. Выявлено влияние природы галогена-допанта на структурные характеристики исследуемых сложных оксидов. Четвертая глава посвящена исследованию термических свойств гидратированных галогензамещенных сложных оксидов и состояния кислородно-водородных групп в них. Выявлены и объяснены закономерности изменения степени гидратации от природы и концентрации галогена-допанта. Установлено, что единственной формой нахождения протонов в структуре являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы, при этом наличие фторид-ионов приводит к увеличению доли подвижных протонов. Пятая и шестая главы содержат результаты изучения транспортных свойств галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов и оксигалогенидов Ba_2InO_3X ($X=F, Cl, Br$): зависимости изменения величины электропроводности образцов от температуры, определению вкладов парциальных проводимостей при варьировании температуры, парциального давления кислорода и воды и концентрации допанта.. Показано, что полученные галогензамещенные твердые растворы на основе $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ являются ионными или смешанными ионно-электронными проводниками, способными к поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонной проводимости. Введение галогена-допанта приводит к увеличению кислородно-ионной и протонной проводимости независимо от степени упорядочения вакансий кислорода в исходной матрице сложного оксида. Седьмая глава посвящена изучению химической устойчивости галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов на основе $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ к парам воды и углекислому газу. Показано, что введение фторид- и хлорид-ионов в анионную подрешетку способствует увеличению химической устойчивости кислороддефицитных сложных оксидов в атмосфере углекислого газа. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде аргументированных и экспериментально обоснованных выводов.

Достоверность полученных автором результатов обеспечена комплексом взаимодополняющих методов аттестации и комплексного исследования образцов. Следует отметить **обоснованность выбора методов** исследования и их соответствие мировому уровню. В работе проведена **оценка погрешности измерений**, интерпретация и глубокий анализ полученных результатов основаны на хорошо разработанных, широко практикуемых положениях, принятых в научной литературе (используемая библиография состоит из 218 источников). **Выводы обоснованно следуют из полученных результатов.** Результаты работы опубликованы в 27 статьях в ведущих российских и международных научных

журналах, определенных ВАК, обсуждены на 48 Международных и Всероссийских конференциях.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций. Представленная исследовательская работа, выполненная Н.А. Тарасовой, имеет несомненное теоретическое и практическое значение. Актуальный в настоящее время комплексный кристаллохимический подход, базирующийся на детальном анализе спектроскопических данных ЯМР, ИК, КР, результатах РФА позволил установить взаимосвязь регулярной и локальной кристаллической структуры с процессами дефектообразования и транспортного переноса ионов кислорода и водорода в галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов со структурой перовскита и производной от нее, выявлена перспектива практического использования данных соединений для элементов электрохимических устройств.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В методической части работы указана задача разработки методов гетеровалентного допирования анионной подрешетки. В связи с этим возникает вопрос: на основе каких соображений твердофазный метод синтеза был выбран как оптимальный?
2. В «синтетической» части работы отсутствует обоснование выбора температуры и времени отжига исходных веществ и получаемых продуктов синтеза.
3. Чем можно объяснить двухступенчатое выделение воды при термогравиметрических измерениях образцов (рис.4.1-4.4)?
4. Из текста диссертации не вполне ясен предлагаемый механизм увеличения подвижности ионов кислорода при хлорировании перовскитов. Хотелось бы более детальной разработки этого механизма и аргументированных доводов для его обоснования.
5. В работе установлено замещение ионов кислорода ионами фтора в тетраэдрических анионных полиэдрах. Есть ли основания утверждать, что ионы хлора также замещают кислород в тетраэдрах?
6. Какие служебные характеристики бромсодержащих фаз позволяют установить закономерности в формировании структурных и транспортных свойств галогенсодержащих фаз?
7. В обсуждении практической значимости исследуемых соединений отсутствует сравнительная характеристика транспортных свойств при катионном и анионном допировании, что не позволяет оценить плюсы и минусы метода анионного замещения.
8. Есть ряд неудачных выражений. Так, на с.13: «...сверхпроводящие свойства имели корреляцию с методами синтеза», на с. 51 отсутствуют обозначения на оси абсцисс (рис.1.59), есть опечатки.

Однако сделанные замечания по работе не снижают ее научной ценности.

Заключение

Диссертационная работа Н.А.Тарасовой представляет собой законченное научное исследование. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга, выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации. Диссертационная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития химии твердого тела научная проблема: установление закономерностей в ряду состав - структура – локальная структура - дефектная структура - кристаллохимические и электрофизические свойства для новых галогензамещенных перовскитоподобных сложных оксидов, установлен механизм влияния анионного допирования на протонный и кислородно-ионный транспорт и их химическую устойчивость. Считаю, что автор диссертации, Тарасова Наталия Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:



Красненко Т.И.

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,

доктор химических наук,

специальность 02.00.04 – физическая химия, профессор,

главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 362-33-03

Факс: (343)374-44-95

Эл.почта: krasnenko@ihim.uran.ru

«10» ноября 2020

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии твердого тела

УрОРАН, кандидат химических наук



Богданова Е.А.

«10» ноября 2020

