

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Диссертационная работа Тарасовой Н.А. посвящена комплексному исследованию структуры и свойств перовскитоподобных галогензамещенных оксидов, особое внимание уделено ионному переносу и анализу химической устойчивости. Перовскитоподобные оксиды, демонстрируя с одной стороны различные электрические и магнитные состояния, высокую подвижность атомов кислорода и при этом, с другой стороны, сравнительно простую кристаллическую структуру и высокую термодинамическую стабильность, находят все большее применение в различных областях техники, их исследования находятся на пике научного интереса. Как материалы с высокой ионной проводимостью, они привлекательны для разработки твердооксидных топливных элементов. Таким образом, тема работы **актуальна**, это подтверждается и поддержкой ряда грантов РФФИ.

Достоверность результатов обусловлена применением взаимодополняющих методов исследования образцов (рентгенография, электронная микроскопия, пикнометрия, потенциометрия, ТГ и ДСК в сочетании с масс-спектроскопией, ЯМР на ядрах 1H и ^{19}F , ИК- и КР-спектроскопия, измерения электропроводности, в том числе методом импеданса), воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современного экспериментального оборудования и хорошим согласием с литературными данными. **Апробация работы:** результаты работы представлены на международных и российских конференциях, опубликованы в 27 международных и российских научных рецензируемых журналах из списка ВАК и Аттестационного совета УрФУ.

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 218 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены объекты исследования: галогензамещенные оксиды на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$, перовскита $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, двойного перовскита с удвоенной по всем направлениям ячейкой $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, фазы со структурой Раддлсдена-Поппера Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$). Приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы,

перечислены используемые методы, приведены сведения об апробации и личном вкладе автора.

В первой главе приводится обзор научной литературы по теме работы, обобщены литературные данные о кислород-ионном и протонном переносе в перовскитоподобных оксидах при катионном и анионном допировании. Отмечено, что механизм влияния анионного допирования на ионный транспорт требует изучения.

Во второй главе описаны используемые экспериментальные методы получения и исследования образцов.

В третьей главе приведены результаты изучения кристаллической структуры методами рентгеновской дифракции (бесструктурный метод Ритвельда), пикнометрии, ИК- КР-спектроскопии; результаты изучения морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии для безводных и гидратированных образцов. Показано, что галогенид-ионы участвуют преимущественно в тетраэдрической координации металлов. Для различных типов твердых растворов с участием фтора и хлора применение пикнометрии позволило получить подтверждение способам размещения галоген-ионов в структуре.

В четвертой главе приведены результаты исследования термических свойств гидратированных галогензамещенных сложных оксидов и состояния кислород-водородных групп с помощью ИК-спектроскопии, методами ТГ и ДСК в сочетании с масс-спектроскопией для анализа выделяющихся газов. Показано, что исследованные галогензамещенные фазы способны к диссоциативному поглощению воды. При увеличении концентрации фтора и хлора степень гидратации снижается. Этот факт объяснен отсутствием трансформации тетраэдров с участием фтора в октаэдры при гидратации и уменьшением свободного объема ячейки при замещении кислорода на хлор. С помощью ИК-спектроскопии определена локализация протонов при гидратации. С помощью протонной ЯМР показано, что замещение кислорода на фтор приводит к росту подвижности протонов.

В пятой главе изучены транспортные свойства всех объектов исследования, определены парциальные проводимости при изменении температуры, парциального давления кислорода и воды, рассчитаны подвижности ионных носителей заряда. Показано, что введение фтора и хлора приводит к увеличению кислород-ионной и протонной проводимости.

В шестой главе представлены результаты исследования структуры, процессов гидратации и транспортных свойств галогензамещенных фаз со

структурой Раддлесдена-Поппера Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$). Установлено появление протонной проводимости в этих материалах при гидратации.

В седьмой главе изучена химическая устойчивость галогензамещенных перовскитоподобных фаз в атмосфере паров воды и углекислого газа. Установлено увеличение химической устойчивости при введении фтора и хлора.

Особое внимание привлекают ряд **впервые полученных результатов**:

1) Впервые синтезированы и исследованы F,Cl- замещенные перовскитоподобные фазы $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$.

2) Установлена способность галогензамещенных фаз к обратимому диссоциативному поглощению воды, установлены формы нахождения протона в их структуре. ны значения энтальпий и энтропий процессов гидратации и окисления протонпроводящих оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$.

3) Для фаз со структурой Раддлесдена-Поппера Ba_2InO_3X ($X = F, Cl, Br$) впервые установлена возможность реализации протонного переноса.

Эти и другие результаты обладают **практической значимостью**, они открывают новые возможности оптимизации ионного переноса перовскитоподобных фаз.

По диссертации и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Автор использует бесструктурный метод Ритвельда для определения параметров ячейки и анализа фазового состава. Для оценки качества расчета необходим достигнутый фактор расходимости, который нигде не указан. Использование полнопрофильного структурного анализа позволило бы подтвердить наличие вакансий в подрешетке бария для твердых растворов $Ba_{2-0,5x}In_2O_{5-x}F_x$, установить положение атомов хлора в Cl-замещенных составах. Подтвердить участие фтора в тетраэдрической координации металла необходимо с помощью нейтронографии.

2. С чем связан пик 170 см^{-1} на КР-спектрах гидратированного индата бария (рис. 3.38) и гидратированного галогензамещенного индата бария (рис. 3.40)?

3. С чем связана немонотонность химического сдвига (рис. 4.15) и зависимости интенсивности левой (1-ой) компоненты ЯМР 1H спектра (рис. 4.16а) от содержания фтора для гидратированного F-замещенного индата бария?

4. Как влияет замещение фтором и хлором кислорода на электронную (дырочную) проводимость для $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ и других ион-электронных исследованных проводников?

Высказанные замечания не затрагивают сделанных в работе выводов и не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации

соответствует специальности 02.00.21 – Химия твердого тела. Содержание автореферата вполне отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертационная работа Тарасовой Н.А. представляет собой цельную работу, законченное научное исследование, содержащее всестороннее исследование галогензамещенных перовскитоподобных фаз, соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор Тарасова Наталия Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
статистики и кинетики процессов Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Институт металлургии УрО РАН

Титова Светлана Геннадьевна
14.10.2020

Почтовый адрес:

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Тел. +7 343 232-90-75

E-mail: sgtitova@mail.ru

Подпись д.ф.-м.н. С.Г. Титовой заверяю:
Директор ИМЕТ УрО РАН, академик РАН



Ремпель А.А.