

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации
ТАРАСОВОЙ Наталии Александровны

**«НОВЫЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ:
СТРУКТУРА, ИОННЫЙ (O^{2-} , H^+) ТРАНСПОРТ, ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ»**,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Тарасовой Наталии Александровны посвящена комплексному изучению галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой и установлению механизмов влияния анионного допирования на протонный/кислородно-ионный транспорт и химическую устойчивость данных материалов.

Сложные оксиды со структурой перовскита или производными от нее характеризуются высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости и являются перспективными материалами для использования в качестве электролита твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Как известно, протонная проводимость в перовскитоподобных оксидах обусловлена разупорядочением кислородной подрешетки, которое может иметь примесный характер или являться структурной особенностью оксида. В сложных оксидах с примесной разупорядоченностью формирование кислородных вакансий, необходимых для проявления протонной проводимости, традиционно осуществляется за счет акцепторного допирования, что позволяет достигать значимых изменений электронной структуры и концентрации носителей заряда. В последние годы активно исследуются ABO_3 перовскиты, в которых кислородные вакансии формируются путем создания дефицита по одному из катионов, причем с большей эффективностью, чем при акцепторном допировании.

В перовскитоподобных фазах со структурным разупорядочением кислородной подрешетки с общей формулой $ABO_{2,5}$ ($A_2B_2O_5$) реализуется максимальный кислородный дефицит. Значительное количество вакансий кислорода в данных фазах предполагает и возможность достижения в них высоких концентраций протонов при гидратации. Для таких оксидов, в которых кислородные вакансии являются собственными структурными дефектами и концентрация которых достаточно высока, для модифицирования структуры и получения материалов с улучшенными свойствами предлагается использовать метод анионного допирования. Введение в анионную подрешетку ионов другой природы может оказать существенное влияние на динамику кислородной подрешетки, что должно отразиться на подвижности ионов кислорода и протонов и, соответственно, на ионной проводимости. Однако сложные оксиды, модифицированные посредством анионного допирования кислородной подрешетки, изучены недостаточно, и поэтому создание подобных материалов и их комплексное исследование является актуальной задачей.

В представленной работе комплексно исследована возможность анионного допирования кислородной подрешетки на примере перовскитных соединений различного структурного типа: браунмиллерита ($Ba_2In_2O_5$), перовскита ($Ba_4In_2Zr_2O_{11}$) и двойного перовскита ($Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$). В данных оксидах кислородные вакансии являются собственными дефектами, а сами исследуемые материалы хорошо аттестованы и могут выступать в качестве модельных объектов для проведения анионного допирования и проверки различных моделей ионного переноса в системах с двумя типами анионов (F^- , Cl^-) с различными значениями ионных радиусов.

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.

Исследования сложных оксидов выполнены с использованием современных методов и оборудования. Достоинством представленной диссертации является то, что в работе изучены образцы, синтезированные с участием автора, а для исследования подобран комплекс методик, которые дополняют друг друга и позволяют получить максимум полезной информации. Структура и морфология охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, КР- и ИК- спектроскопии; термические свойства изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Особое внимание уделено исследованию проводящих свойств. Электрические измерения в широком диапазоне контролируемых температур и парциальных давлений газов выполнены методом импедансной спектроскопии.

При выполнении диссертационной работы получены новые важные результаты.

Впервые показана принципиальная возможность формирования галогензамещенных (F, Cl) твердых растворов на основе кислороддефицитных перовскитов $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, а также браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$. Установлено, что для всех исследованных твердых растворов наиболее предпочтительной для фтора является координация в тетраэдрах, а введение фторид-ионов приводит к уменьшению объема элементарной ячейки за счет укорочения связи Me-O. Введение хлорид-ионов, напротив, приводит к увеличению объема элементарной ячейки.

Доказана способность полученных образцов к обратимому диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и их химическая стойкость во влажной атмосфере. Установлено, что с ростом концентрации допанта степень гидратации снижается, что в случае фтора связано с присутствием в структуре фторзамещенных сложных оксидов полиэдров $[MO_3F]$, не способных к трансформации в октаэдры при гидратации. В случае введения хлорид-ионов в кислородную подрешетку снижение степени гидратации связано с уменьшением свободного объема элементарной ячейки.

Показано, что основной формой нахождения протона в структуре галогензамещенных оксидов являются энергетически неэквивалентные гидроксо-группы, вовлеченные в разные по силе водородные связи, что проявляется в ИК спектрах гидратированных образцов. Введение в анионную подрешетку фторид-ионов приводит к усилению водородных связей OH-групп и к увеличению доли подвижных протонов в структуре гидратированных оксидов. При этом полос, свидетельствующих о локализации протонов на атомах фтора, не обнаружено.

Комплексные исследования электрических свойств кислороддефицитных галогензамещенных сложных оксидов позволили выявить характер изменения типа и величины электропроводности в зависимости от термодинамических параметров внешней среды (T, pO_2 , pH_2O) и состава твердого раствора.

Показано, что галогензамещенные твердые растворы $Ba_2In_2O_5$, $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ в сухой атмосфере являются ионными или смешанными ионно-электронными проводниками. Введение галогена-допанта приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости независимо от степени упорядочения кислородных вакансий в матрице, причиной чего является рост подвижности ионов кислорода. При этом в случае фтор-допирования данный рост обусловлен большей величиной электроотрицательности допанта и соответствующим увеличением ковалентности связи M-O, а в случае хлор-допирования – большим значением ионного радиуса введенного допанта и соответствующим увеличением объема элементарной ячейки.

Во влажной атмосфере при температурах ниже 700°C все галогензамещенные фазы проявляют протонную проводимость. Симбатное изменение протонной и кислород-ионной проводимости в допированных перовскитах $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ со статистически расположенными вакансиями кислорода свидетельствует о существенном влиянии динамики кислородной подрешетки на протонный транспорт.

На подвижность протонов в Cl-замещенных фазах на основе браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$ значимое влияние оказывает геометрический фактор, что проявляется в исключении части путей миграции, доступных для переноса протонов при введении большего по размеру аниона.

Важным результатом является обнаруженное увеличение химической стойкости F^- и Cl^- -содержащих образцов по отношению к диоксиду углерода. Галогенсодержащие образцы сохраняют исходный состав без каких-либо примесей при выдержке в смеси CO_2 в течение длительного времени, в то время как недопированные составы подвергаются разложению в атмосфере CO_2 с образованием $BaCO_3$.

Представленные в диссертационной работе результаты соответствуют современному научно-техническому уровню, обоснованность и достоверность которых обеспечены использованным комплексом методов исследования и оборудования. Высокий научный и методический уровень выполненных работ, а также их новизна подтверждается апробацией полученных результатов на международных специализированных конференциях и публикацией в реферируемых журналах.

Полученные результаты имеют важное научное и прикладное значение, т.к. новые синтезированные фазы с высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью могут быть использованы в качестве материала электролита при разработке ТОТЭ, а предложенный метод допирования анионной подрешетки рекомендован, как общий способ оптимизации транспортных характеристик материалов данного класса. Данные о строении и физико-химических свойствах полученных оксидов могут быть использованы в качестве справочного материала.

Материал автореферата диссертации изложен ясно и грамотно.

В качестве замечания необходимо отметить несогласованные предложения, ошибки в нумерации пунктов в разделе «Заключение», которые не умаляют значимости работы.

Считаю, что диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения 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.

Кандидат физико-математических наук,
Ведущий научный сотрудник лаборатории
радиационной диффузии

AK

Акменова Татьяна Ивановна

29.09.2020

Институт ядерной физики,
Республика Казахстан
050032, Казахстан, Алматы, ул. Ибрагимова, 1
Email: akменова@inp.kz ,
тел. 8(727) 386 68 00

Подпись ВНС Акшеновой Т. И. удостоверяю
Ученый секретарь ИЯФ РК, к.ф.-м.н.



Козтаева У.П.