

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

Поиск и изучение новых твердых электролитов с высокой протонной проводимостью являются важными фундаментальными и прикладными задачами химии твердого тела. Сложные оксиды с перовскитоподобными структурами могут быть использованы в качестве перспективных твердых протонных электролитов для твердооксидных топливных элементов, работающих при пониженных рабочих температурах. Возможность диссоциативного поглощения паров воды из газовой фазы и, соответственно, появления протонной проводимости, обуславливается наличием вакантных позиций в кислородной подрешетке сложнооксидных соединений. Кислородные вакансии могут задаваться как акцепторным допированием, так и являться следствием структурного разупорядочения. Например, в соединениях со структурой браунмиллерита имеется значительное количество вакансий кислорода, способных к поглощению паров воды с образованием протонных дефектов. Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств оксидных материалов применяется метод катионного допирования. В диссертационной работе Тарасовой Н.А. для контроля транспортных свойств протонных твердых электролитов был использован метод анионного допирования на примере перовскитоподобных соединений, принадлежащим к структурным типам браунмиллерита, простого и двойного перовскита, вакансии кислорода в которых являются собственными структурными дефектами. Такая постановка задачи является достаточно новой, развиваемые диссертантом подходы интересны и перспективны. В связи с этим работа, безусловно, имеет научную новизну, а ее актуальность и практическая значимость не вызывает сомнений.

Целью работы являлось установление механизмов влияния анионного допирования на протонный/кислородно-ионный транспорт и химическую устойчивость новых галогензамещенных кислороддефицитных перовскитоподобных сложных оксидах. Для достижения указанной цели соискателем были разработаны методы синтеза фтор- и хлорсодержащих сложных оксидов со структурой перовскита и браунмиллерита, изучено влияние природы и концентрации допанта на концентрацию протонов, формы протонсодержащих групп и места их предпочтительной локализации, проанализировано влияние анионного допирования на электрофизические свойства электролитов в широком диапазоне температур и парциальных давлений газовых компонентов, исследована химическая стойкость материалов по отношению к воздействию CO_2 . В результате проведенных исследований были установлены основные факторы, влияющие на изменение концентрации и подвижности протонов. Исследования выполнены на высоком научном уровне с применением комплекса современных методов исследования. Результаты представлены в 27 статьях в высокоимпактных зарубежных и ведущих отечественных изданиях, прошли апробацию на конференциях различного уровня.

Замечания по автореферату:

1. Перегруженность формулировок выводов.

2. Исходя из уравнения (6), после допирования фтором в структуре должно находиться два типа ионов фтора, F_O^+ и F_{VO}^+ . Однако на ЯМР спектре (рис. 2) присутствует только одна линия, соответствующая анионам фтора одного типа.
3. Не указано, как рассчитывались числа переноса анионов фтора, и с какой точностью.
4. Также не указано, как рассчитывались значения подвижности ионов? Учитывалось ли при этом возможное влияние ассоциации дефектов в нейтральные комплексы?
5. Не ясно, чем вызвано уменьшение проводимости $BaInO_3F$ во влажном воздухе, по сравнению с проводимостью в сухом воздухе (рис. 29).
6. Не совсем правильно отмечены в подписи рис. 20 данные для сухой и влажной атмосферы.

Указанные замечания не являются существенными и не снижают общего положительного впечатления, которое вызывает работа. В целом соискателем убедительно показано, что метод анионного допирования является новой стратегией увеличения кислородно-ионной и протонной проводимости в перовскитах и перовскитоподобных соединениях. Считаю, что диссертационная работа «Новые галогензамещенные перовскитоподобные сложные оксиды: структура, ионный (O^{2-} , H^+) транспорт, химическая устойчивость» удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор, Тарасова Наталия Александровна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21. – Химия твердого тела

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
ФГБУН Института химии твердого
тела и механохимии СО РАН
630128, г. Новосибирск
ул. Кутателадзе, 18
uvarov@solid.nsc.ru
+7 (383) 233-24-10


Уваров Николай Фавстович

Доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Института химии твердого
тела и механохимии СО РАН
630128, г. Новосибирск
Ул. Кутателадзе, 18
ponomareva@solid.nsc.ru
+7 (383) 233-24-10


Пономарева Валентина Георгиевна

«Подписи Уварова Н.Ф. и Пономаревой В.Г. заверяю»

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
Доктор химических наук

16.10.2020



 Шахтшнейдер Т.П.