

## ОТЗЫВ

д.х.н. Немудрого Александра Петровича

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.

В диссертации Тарасовой Наталии Александровны изложены результаты комплексного физико-химического исследования влияния метода гетеровалентного допирования анионной подрешетки на транспортные свойства и химическую устойчивость кислороддефицитных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой. Используемый в настоящей работе подход анионного допирования ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ) кислородной подрешетки реализован на примере перовскитоподобных соединений, принадлежащих к различным структурным типам: браунмиллериту ( $Ba_2In_2O_5$ ), перовскиту ( $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ ) и двойному перовскиту ( $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ ). С одной стороны, данные оксиды являются удобными объектами для проверки различных моделей ионного переноса в системах с двумя сортами анионов. С другой, - перспективными материалами для применения в твердооксидных топливных элементах в качестве электролита. Потому разработка методов гетеровалентного допирования анионной подрешетки и комплексное изучение галогензамещенных кислороддефицитных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой является актуальной задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение.

Тарасовой Н.А. установлены области гомогенности галогенсодержащих твердых растворов, структурные позиции галогенид-ионов в кристаллической решетке полученных соединений. Показано, что новые галогензамещенные сложные оксиды способны к обратимому поглощению паров воды и являются химическими стойкими в атмосфере, содержащей  $CO_2$  и повышенную концентрацию паров воды. Проведено комплексное исследование транспортных свойств новых соединений. Впервые обнаружено, что допирование галогенид-ионами приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости за счет увеличения подвижности как кислорода, так и протонов. В случае допирования фтором это связано увеличением ковалентности связи  $M-O$ , а допирования хлором – с увеличением объема элементарной ячейки.

Для аттестации исследуемых соединений и комплексного физико-химического исследования их свойств автором применены современные экспериментальные методы: рентгеновская дифракция, ИК-, КР и ЯМР-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, термический анализ (ТГ и ДСК), электрохимической импедансная

спектроскопия и др. Таким образом, достоверность полученных данных не вызывает сомнений.

После ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. В автореферате нет информации о том, каким способом определяли содержание хлора и брома в синтезированных галогензамещенных соединениях.
2. Проводили ли определение содержания галогенов в твердой фазе после гидратации и проведения термического анализа? Вопрос связан с возможностью взаимодействия выделяющихся агрессивных газообразных HF и HCl с частями дериватографа до их регистрации масс-спектрометром.
3. Почему автор остановился только на двух галогенах (F и Cl)? Использование рядов (в данном случае F, Cl, Br, I) позволяет лучше проследить тенденции.
4. На графиках в автореферате не приведены ошибки измерения. Насколько воспроизводимы данные по электропроводности для исследуемых соединений? Позволяют ли полученные данные (например, на рис. 29) надежно утверждать, что полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность появления протонной проводимости в новых структурах, в частности, в блочных, типа Раддлсдена-Поппера?
5. В тексте автореферата и подписях к рисункам имеются мелкие недочеты и неудачные выражения, например:
  - в подписи к рис. 20 неправильно указаны открытые и закрытые знаки для обозначения влажной и сухой атмосфер;
  - на стр. 24: «Изучение  $\sigma$ -рО2 зависимостей для хлорзамещенных соединений на основе  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  показало, что данные зависимости демонстрируют независимость от парциального давления кислорода ...».

Высказанные вопросы и замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы. Диссертационная работа Тарасовой Наталии Александровны «Новые галогензамещенные перовскитоподобные сложные оксиды: структура, ионный ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ) транспорт, химическая устойчивость», представляет собой законченное исследование по актуальной теме, выполнено на высоком научном уровне. Диссертационная работа по своей актуальности, новизне, достоверности, научной значимости результатов и объёму выполненной экспериментальной работы удовлетворяет 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.

Директор

Института химии твердого тела

и механохимии СО РАН

член-корр. РАН

02.11.2020



Немудрый Александр Петрович

630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.

тел. (383) 332-40-02 факс (383) 332-28-47

e-mail: [nemudry@solid.nsc.ru](mailto:nemudry@solid.nsc.ru)

Подпись Немудрого А.П. заверяю

Ученый секретарь

ИХТТМ СО РАН

д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер