

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Коньшевой Елены Юрьевны *“Перовскитоподобные материалы на основе переходных и редкоземельных металлов: закономерности химической и термической стабильности”*, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела

Диссертационная работа Коньшевой Е.Ю. посвящена получению фундаментальных сведений о фазах со структурой перовскита и композитных системах на их основе. Особенность подходов автора к выбору объектов для работы над темой диссертации заключается в заранее сформулированной и вполне обоснованной направленности на создание функциональных материалов для альтернативной энергетики. Эволюция их состава в процессе обмена между твердой и газовой фазами, определяющая, в конечном счете, электропроводность и материаловедческий характер взаимодействия компонентов, направлены непосредственно на создание материалов с улучшенными эксплуатационными возможностями для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Поэтому **актуальность** данной тематики, обусловленная необходимостью разработки новых перспективных функциональных неорганических материалов для улучшения характеристик экологически чистых и высокоэффективных систем, не вызывает сомнений. Тем более, что твердооксидные топливные элементы, позволяющие генерировать электроэнергию как в промышленных масштабах, так и для индивидуального потребления, рассматриваются как одно из перспективных решений современной энергетики. Необходимость и целесообразность работ по теме диссертации оправдана также, как возможностями их стационарного применения на электростанциях, для генерации распределенной электроэнергии, так и в качестве вспомогательных силовых электрических установок.

Для эффективной работы устройств ТОТЭ, как известно, применяют высокие и умеренно высокие температуры (600 - 900 °С), что и определяет требования к используемым при их создании материалам. В частности, катодные устройства должны обладать смешанной кислородно-ионной и электронной проводимостью, электрокаталитической активностью для диссоциации и восстановления молекул кислорода, термической и химической стабильностью на границах с электролитом и интерконнектором.

Интерес к фазам перовскитов с заданной катионной нестехиометрией, а также к композитам с их участием, основан, прежде всего, на необходимости улучшения критически важных характеристик электродных систем для повышения эффективности их работы в ТОТЭ. Поэтому решаемые в диссертации задачи по выявлению особенностей поведения перовскитов и композиционных материалов на их основе в условиях взаимодействия с компонентами газовой фазы следует считать актуальными, важными и своевременными.

Цель работы заключается в получении фундаментальных сведений о фазах со структурой перовскита и композитных системах с их участием, о химической и термической устойчивости, эволюции составов поверхностного слоя, транспортных свойствах при взаимодействии с компонентами газовой среды для создания новых функциональных материалов, используемых в электрохимических устройствах.

Научная новизна проведенного исследования состоит:

- в использовании оригинальных методов порошковой нейтронной дифракции для анализа структурно-фазовых превращений в перовскитах с заданной катионной нестехиометрией;
- в установлении взаимосвязи между величинами катионной нестехиометрии перовскита и химической природой переходных металлов в его структуре.
- в получении оригинальных результатов по фазовому и поверхностному составам, их электропроводности для сложнооксидных композитных систем при кислородном обмене с газовой фазой;
- в обосновании механизма осаждения хрома из газовой фазы и его влияния на электрохимические характеристики катодных материалов;
- в определении последовательности структурных и фазовых превращений при восстановлении замещенных перовскитов в атмосфере, содержащей водород;
- в оценке влияния поверхностных лантансодержащих нано-фаз на кинетику восстановления замещенных перовскитов.

Практическая значимость проведенных исследований также не вызывает сомнений. Она связана с получением научной информации о фазообразовании в смешанных оксидах, особенностях превращений поверхностных составов, химической и термической стабильности сложно-оксидных систем с перовскитами, содержащими переходные и редкоземельные элементы. Результаты по осаждению хрома из газовой фазы в перовскитах и композитах на их основе позволили сформулировать направленные на повышения эффективности работы дополнительные критерии для материалов катодов ТОТЭ.

На защиту выносятся: (1) результаты по оценке катионной нестехиометрии в структуре перовскита; (2) закономерности эволюций кристаллических структур компонентов в композитах на их основе и поверхностных составов; (3) закономерности процессов при восстановлении перовскитов в водородсодержащей атмосфере; (4) возможные механизмы адсорбции хрома из газовой фазы соединениями перовскитов и композитами с их участием для стабилизации достигнутых электрохимических характеристик.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации, достаточно полно докладывались и обсуждались на конференциях и симпозиумах как всероссийского, так

и международного уровней. Основные положения работы опубликованы в 24 статьях отечественных и зарубежных журналов, рекомендованных ВАК. Значительный объем материала по теме диссертационной работы опубликован в коллективных монографиях и в других изданиях.

Структура и основное содержание работы. Диссертация Коньшевой Е.Ю. представляет собой завершённое научное исследование. Оно изложено на 305 страницах, включает 131 рисунок и 42 таблицы. Список цитируемой в работе литературы содержит 317 наименований.

Во введении автор формулирует актуальность выполняемых исследований, их цель, задачи, научную новизну и практическую значимость. Приведены сведения об апробации научных результатов и личном вкладе автора.

В первой главе обобщены сведения о структуре перовскита и последовательности возможных фазовых переходов. Значительная часть литературного обзора посвящена описанию твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), где систематизированы и обоснованы требования, предъявляемые к компонентам изделия, обсуждаются их материаловедческое решение и подходы, применяемые для изучения проблемы "отравление катодов хромом". Также анализируются литературные сведения о термохимической стабильности перовскитов, в том числе, и в восстановительной атмосфере.

Во второй главе представлено детальное описание исследуемых образцов и применяемых экспериментальных методик. Показано, что в работе были успешно использованы современные эффективные методы и методики. Выбор их вполне обоснован, а целесообразность их использования отвечает современному состоянию экспериментальных возможностей.

В третьей главе в результате применения альтернативных методов анализа (нейтронной порошковой дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрии) и рассмотрения энергетики связей металл-кислород в структуре перовскита впервые была установлена взаимосвязь между величинами отклонений от катионной стехиометрии в перовскитах и химической природой катионов переходных металлов в их составе.

Четвертая глава содержит результаты исследований композитных систем со структурами перовскита, флюорита и/или перовскитоподобных фаз Раддлесдена-Поппера. Был проведен анализ фазового состава композитных систем и структурных характеристик их компонентов с последующим сравнительным анализом широкого спектра свойств, как индивидуальных фаз, так и композитов с их участием. Результаты определений поверхностных составов, особенностей кислородного обмена с газовой фазой, общей удельной электропроводности характеризуются высоким уровнем надежности.

В пятой главе подробно рассмотрены возможные фазовые превращения в многослойных системах на основе структур перовскита и применяемых на практике в качестве конструкционных материалов - хромсодержащих сталей. Полученные результаты

позволили установить доминирующее влияние эффекта понижения удельного контактного сопротивления в системе на формирование многослойных структур с низкой скоростью деградации их электрохимических характеристик. Это позволило впервые предложить перспективные системы {перовскитовый контактный слой/хромсодержащая сталь} для использования в ТОТЭ стационарного применения и в изделиях дополнительных силовых установок.

В разделе также убедительно показана перспективность применения манганитов и/или кобальтитов лантана-стронция, модифицированных церием, в качестве токового коллектора с улучшенными электрохимическими характеристиками при умеренно высоких температурах в двухслойных электродах.

В шестой главе подробно рассмотрен и проанализирован процесс испарения хрома с поверхности хромсодержащих сталей и сплавов. Установленный эффект его осаждения на поверхностях функциональных материалов оказывал заметное влияние на электрохимические характеристики катодов со структурой перовскита. При этом автором впервые установлена возможность понижения скорости испарения хрома при формировании слоя $(Cr, Mn)_3O_4$ на поверхности сталей, частично решающая проблему «отравления хромом». Экспериментальные методы, примененные для анализа электрохимических характеристик катодов на основе манганита лантана-стронция и кобальтита-феррита лантана-стронция, позволили не только понять природу процесса осаждения хрома из газовой фазы, но и предложить реальный способ, позволяющий замедлить скорость процессов деградации используемых в изделиях функциональных материалов.

В седьмой главе особое внимание уделено структурно-фазовым превращениям перовскитов с заданной катионной нестехиометрией в атмосфере, содержащей водород. Установлено, что на кинетику восстановления замещенных перовскитов влияют не только температура, но и величина удельной поверхности объектов исследования, а также скорость потока водородсодержащей газовой смеси. Впервые показано, что замедление восстановления при умеренных температурах (500-600 °С) для всех лантансодержащих фаз происходит из-за высокой концентрации молекул воды и возможного образования на поверхности нано-фазы $La(OH)_3$, которая блокирует как адсорбцию водорода из газовой фазы, так и десорбцию воды.

В заключении диссертационной работы автор приводит достаточно подробные выводы, логично следующие из полученных экспериментальных данных и их обсуждения.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, в разработке оригинальных методик, их аттестации, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, в оформлении основных выводов. Часть экспериментов в рамках работ с использованием современной экспериментальной техники выполнялась при участии профильных специалистов.

Общая оценка работы. Диссертация Коньшевой Елены Юрьевны представляется как законченное научно-квалификационное исследование, направленное на получение новых фундаментальных знаний о фазах со структурой перовскита и композитов на их основе. Закономерности изменений химической и термической устойчивости этих материалов, особенности эволюций их поверхностных составов и транспортных свойств в условиях взаимодействия с окислительно-восстановительной газовой средой явились научной основой для разработки и создания новых функциональных материалов в электрохимических устройствах. Установленная автором специфика структурно-фазовых превращений в замещенных перовскитах с заданной катионной нестехиометрией при кислородном обмене и реализации механизмов сорбции хрома в процессах взаимодействия с газовой фазой позволили решить фундаментальные проблемы повышения устойчивости и ресурса эффективности материалов и компонентов ТОГЭ.

Выводы и следствия по всем защищаемым положениям убедительны и обоснованы.

Публикации автора и текст автореферата достаточно полно и верно отражают содержание диссертации.

Вместе с тем при ознакомлении с диссертационной работой Коньшевой Е.Ю. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Чем подтверждается предполагаемое катионное перераспределение лантана, стронция, кобальта, церия в сложнооксидных системах со структурами перовскита и флюорита при термообработке композитов в широком диапазоне составов?
2. При рассмотрении перовскитов с заданной катионной нестехиометрией отмечается обратимое возрастание концентрации NiO в гомогенных составах с температурой, но остаются без внимания особенности фазовых переходов из ромбоэдрической симметрии в кубическую и возможно связанная с ними структурная стабилизация.
3. Обсуждение полученных результатов желательно с более обоснованной причинно-следственной взаимозависимостью, например, при корреляции энергии связи Ni-O в кислородных октаэдрах и величиной катионной нестехиометрии в никельсодержащих перовскитах (стр.124 и др.).
4. Чем руководствовался автор при выборе диапазона составов для LSMC и LSCC систем (стр. 129, 137)?
5. Не корректно без пояснений сопоставление геометрических параметров межатомных расстояний с энергией разрыва химической связи (стр.29, автореф.).
6. Какова роль внешней поляризации при комбинированном решении проблемы «отравления катодов хромом»?

Заключение и выводы. Указанные замечания носят характер пожеланий. Они не снижают научный уровень и не влияют на общую высокую оценку выполненных исследований. Рассматриваемая диссертация хорошо структурирована, грамотно оформлена и **полностью соответствует заявленной специальности 02-00-21 – Химия твердого тела.** В процессе выполнения работы получен большой объем качественных

экспериментальных данных, характеризующих завершённое научное исследование по актуальной тематике. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Приведённые в заключении выводы закономерно следуют из полученных в работе результатов.

Считаю, что по актуальности, научной новизне, практической значимости результатов, объёму проведенных исследований, глубине анализа и обобщений рассматриваемая диссертационная работа представляет собой законченное наукоемкое исследование. Оно свидетельствует о большом вкладе соискателя в развитие теории и практики получения функциональных систем и материалов для твердооксидных топливных элементов. Содержание диссертации полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 29.09.2013 г. № 842, с изменениями от 21.04.2016 г. № 335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Ее автор, Конышева Елена Юрьевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Главный научный сотрудник лаборатории химии соединений РЗЭ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии
твердого тела» (ИХТТ УрО РАН), доктор химических наук по специальности 02.00.01 –
Неорганическая химия, профессор, член-корр. РАН

Бамбуров Виталий Григорьевич

15.03.2018 г.

Адрес ИХТТ УрО РАН: 620990, Россия, Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91
тел. +7(343) 374-5952
e-mail : bam@ihim.uran.ru

Подпись руки Бамбурова В.Г. удостоверяю.
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук




Т.А. Денисова