

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**

Поиски новых перовскитоподобных материалов и композитов на их основе в качестве потенциальных катодов для твердофазных оксидных топливных элементов (ТОТЭ) - важная задача современного материаловедения в связи с разработкой новых источников электроэнергии, преобразующих химическую энергию в электрическую. Проблема совместимости материалов катода и твердого электролита, а также взаимодействия материала катода и хромированной стали, используемой в конструкции реальной единичной топливной ячейки, потеря пространственной стабильности в восстановительной среде и связанная с этим недолговечность конструкции ячейки, рост поляризационного сопротивления на границе электрод-электролит, и отравление материала катода хромом – все эти проблемы, несомненно, требуют скорейшего разрешения. Важно подчеркнуть, что синтез стабильных катодов на сегодня является самым серьезным препятствием для широкого использования ТОТЭ.

Актуальность

Сложно-оксидные материалы, содержащие катионы переходных и редкоземельных элементов представляют значительный интерес, как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. В зависимости от химического состава и степени легирования, перовскиты и перовскитоподобные оксидные материалы могут проявлять различный тип проводимости (кислород-ионный, смешанный (кислород-ионный и электронный), а также протонный) и являться катализаторами, что позволяет

применять их в электрохимических устройствах в качестве электролитов и электродных материалов. Необходимо отметить, что не только степень легирования гетеровалентными катионами, но и отклонение от катионной стехиометрии в А-позициях структуры перовскита, может оказывать существенное влияние на свойства, определяющие их практическое применение, а именно, на химическую и структурную стабильность в атмосфере воздуха, азота и водорода.

Композитные материалы в настоящее время находят все более широкое применение, что связано с возможностью варьирования их свойств в зависимости от соотношения исходных компонентов. При разработке композитных материалов необходимо учитывать возможность взаимодействия между исходными компонентами, что будет влиять на их структуру, фазовую стабильность, поверхностный состав, транспортные, кислородобменные свойства и в итоге определять функциональные характеристики композитных систем. Для композитных систем на основе кобальтитов-ферритов и манганитов лантана-стронция со структурой перовскита и оксидов церия или празеодима со структурой флюорита данный вопрос недостаточно отражен в научной литературе. Одна из задач диссертационной работы Е.Ю. Конышевой заключалась в установлении закономерностей взаимодействия в многофазных системах, что необходимо для целенаправленного создания функциональных материалов.

В последнее время большое внимание уделяется развитию альтернативной энергетики, основанной на применении ТОТЭ. Для их практического использования необходимо, чтобы топливные элементы изначально обладали низким сопротивлением и низкой скоростью деградации электрических и электрохимических характеристик при длительной работе. Однако при высоких и умеренно высоких температурах в окислительной атмосфере хром интенсивно испаряется с поверхности интерконнекторов на основе хромосодержащих сплавов и

сталей в форме оксида и оксигидроксида Cr (VI). Газообразные молекулы осаждаются в пористом катоде, что вносит существенный вклад в деградацию электрохимических свойств ТОТЭ. Применение независимых подходов (термодинамический расчет парциального давления хромсодержащих молекул над поверхностью хромсодержащих материалов; изучение скорости испарения хрома с поверхности сталей и сплавов; анализ электрохимических характеристик катодов в отсутствии и в присутствии хромсодержащих молекул в газовой фазе) не позволяет предложить пути решения этой проблемы. Поэтому возникает необходимость всестороннего исследования данного вопроса и выявления механизмов влияния процесса испарения хрома на электрохимические свойства фаз со структурой перовскита и композитов на их основе.

Исходя из вышеизложенного, тема диссертационной работы Е.Ю. Коньшевой, связанная с выявлением закономерностей химической и термической стабильности перовскитоподобных материалов в многокомпонентных системах, и изучение их функциональных свойств для применения в ТОТЭ, является актуальной и практически важной.

Научная новизна

- Впервые выявлена узкая область существования катионной нестехиометрии в А-позициях структуры перовскита для никелатов-ферритов лантана-стронция с высокой мольной долей катионов никеля в В-позициях, что подтверждается комплексом экспериментальных методов и термодинамическими расчетами. В работе проанализированы фазовые и структурные особенности перовскитов с заданной катионной нестехиометрией в А-позициях. Применение метода нейтронной порошковой дифракции впервые позволило установить, что никелаты-ферриты-манганиты лантана-стронция с заданной катионной нестехиометрией при комнатной температуре являются двухфазными композитами и содержат катион-стехиометрический перовскит и оксид

никеля, что хорошо согласуется с малой величиной отклонения от катионной стехиометрии в А-позициях структуры перовскита с высокой концентрацией катионов никеля в В-позициях, рассчитанной на основании термодинамического подхода, а также с результатами термогравиметрического исследования и данными просвечивающей электронной микроскопии. Для катион-стехиометрической фазы со структурой перовскита выше 550 °С обнаружен фазовый переход второго рода с постепенным изменением симметрии от ромбоэдрической к кубической.

- Проведено детальное обширное исследование композитных систем, содержащих фазы со структурами перовскита и флюорита. Установлена низкая химическая стабильность $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ в композитных системах с CeO_2 и $\text{PrO}_{2-\delta}$, и противодиффузия исходных элементов в $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$ композитах. Продемонстрировано, что противодиффузия исходных элементов и образование новых фаз существенно влияет на кристаллические параметры индивидуальных компонентов, эволюцию поверхностного состава и термохимические свойства композитных материалов. В композитной системе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-xPrO}_{2-\delta}$ обнаружено взаимодействие начальных компонентов, что приводит к образованию новых фаз со структурой Раддлесдена-Поппера с общей формулой $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ с $n = 1$. Впервые показано, что поверхностные свойства, типичные для фаз со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{La}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$, начинают проявляться в эквимольных композитных системах, содержащих фазы со структурой перовскита и Раддлесдена-Поппера. Представлен комплексный анализ свойств композитных систем $(100-x)\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-xCeO}_2$ ($x = 0\text{-}75$ мол. %), $(100-x)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-xCeO}_2$ ($x = 0\text{-}76$ мол. %) и $(100-x)\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3\text{-xPrO}_{2-\delta}$ ($x = 0\text{-}40$ мол. %). Детально рассмотрен их фазовый и поверхностный состав, кристаллическая структура компонентов,

термохимическая стабильность в атмосфере воздуха и аргона, а также общая удельная электропроводность. Синтез новых фаз со структурой Раддлесдена-Поппера $\text{La}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$ ($0.45 \leq x \leq 0.82$) и со структурой перовскита $(\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Pr}_y)\text{CoO}_3$ с ($x = 0.19 - 0.61$ и $y = 0.04 - 0.09$) и последующее исследование их индивидуальных свойств позволило объяснить уменьшение кислородного обмена между двухфазными $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}\text{PrO}_2$ композитами и газовой фазой.

- Предложена последовательность структурно - фазовых превращений, происходящих в замещенных перовскитах с заданной катионной нестехиометрией, при восстановлении в водородсодержащей атмосфере. Проведение как термического циклирования, так и изотермических экспериментов в водородсодержащей атмосфере при 500-800 °С, позволило выделить отдельные стадии процесса восстановления и идентифицировать структурно-фазовые превращения, последовательность которых, существенно зависит от природы $3d$ -металла в В-позициях структуры перовскита. Установлено, что замещенные перовскиты, одновременно содержащие катионы лантана и стронция в А-позициях, а также несколько катионов переходных металлов никеля, железа, марганца в В-позициях, проявляют более высокую структурную стабильность в водородсодержащей атмосфере.

- для решения проблемы "отравления катодов хромом" в ТОТЭ впервые был применен комплексный подход, позволяющий определить концентрацию хрома в катоде, идентифицировать области локализации хрома после адсорбции и сопоставить их со скоростью деградации поляризационного сопротивления катодов. Это позволило выявить основные механизмы деградации катодов со структурой перовскита.

Достоверность данных, приведенных в диссертации, подтверждается использованием автором работы ряда методологических подходов и применением различных физических методов исследования синтезированных

материалов с использованием аттестованного и сертифицированного оборудования, среди которых:

- методы рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа, нейтронографии с использованием современных программ для определения структуры новых синтезированных соединений, методы термогравиметрии, дилатометрии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС);

- обращает на себя внимание разнообразные методики исследования электропроводности: четырехэлектродный метод на постоянном токе, метод изучения электропроводности при различных парциальных давлениях кислорода, метод электрохимической импедансной спектроскопии, метод измерения удельного контактного сопротивления;

- метод испарения вещества в потоке газа для количественной оценки испарения хрома с поверхности сталей и сплавов, метод изучения процесса отравления катодов хромом, квадрупольная масс-спектрокопия;

- методика расчета энергии связи в соединениях со структурой перовскита.

Не вызывают сомнения методики, использованные автором диссертации для измерения проводимости образцов керамики на основе новых соединений и композитов, позволяющие определять общую и электронную проводимость.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью, апробацией полученных данных на международных и всероссийских конференциях, а также публикациями в рецензируемых журналах. Автор подробно описывает объекты исследования, методы их синтеза и экспериментальные методы, используемые для аттестации полученных образцов. Особое внимание уделяется методикам подготовки образцов для электрических и электрохимических измерений. Для аттестации материалов применялись современные экспериментальные методы, позволяющие

получить детальную информацию о фазовом составе, структуре фаз, химическом составе поверхности и в объеме образцов, изучить кислородный обмен между твердой и газовой фазами. Применение сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии позволило автору проанализировать распределение фаз по объему многофазного материала и идентифицировать появление нанофаз.

Практическая значимость

Диссертационная работа Е.Ю. Коньшевой имеет большую практическую значимость, которая заключается в прогнозировании участия сложно-оксидных систем, содержащих переходные и редкоземельные элементы, в кислородном обмене с газовой фазой. В работе продемонстрирован подход, позволяющий изменять химический поверхностный состав в двухфазных системах. К достоинствам данной работы также относятся впервые полученные автором данные об обратимости твердофазных процессов, происходящих на начальной стадии восстановления замещенных перовскитов в водородсодержащей атмосфере, что важно для оптимизации работы ТОТЭ. Результаты, полученные в данной работе, являются важными для повышения эффективности работы твердооксидных топливных элементов, поскольку позволяют выработать дополнительные подходы для понижения скорости деградации поляризационного сопротивления катодов вследствие осаждения хромсодержащих молекул из газовой фазы.

Подводя итог рецензируемой диссертации можно заключить следующее. Диссертация Е.Ю. Коньшевой представляет собой обобщение и анализ обширного литературного материала и исследование состава, структуры и свойств большого числа новых синтезированных соединений со структурой перовскита и композитов на их основе, и является завершенным трудом, существенно расширяющим представления о возможности их использования в качестве катодных материалов.

Изложенные в диссертационной работе данные можно характеризовать как целенаправленное, логически построенное и завершенное исследование с новым вкладом в развитие химии твердого тела и перспективой его практического использования.

Структура диссертационной работы отвечает ее целям и задачам. Диссертационная работа Е.Ю. Конышевой, объемом 305 страниц, (включающие 131 рисунок и 42 таблицы), состоит из введения, семи глав, выводов, списка публикаций соискателя и списка процитированной литературы, включающего 317 источников. Каждая глава завершается обоснованными и аргументированными выводами. Основное содержание диссертации отражено в автореферате и в 32 публикациях.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы.

Публикации. Основные результаты исследований автора диссертации изложены в 32 публикациях в отечественных и зарубежных журналах и доложены на многочисленных Международных, Всесоюзных и Всероссийских симпозиумах и конференциях и содержат все основные данные и положения, приведенные в диссертационной работе.

Замечания.

Несмотря на большие достоинства диссертационной работы Е.Ю. Конышевой, в ходе ознакомления с текстом диссертации и автореферата появилось несколько вопросов и замечаний:

1. На протяжении всего текста диссертации автор использует термин “орторомбическая” фаза. На мой взгляд, термин “орторомбическая” фаза в данном случае использован некорректно и заимствован из английских источников. Известно 7 основных сингоний по мере понижения симметрии: кубическая, гексагональная, тетрагональная, тригональная (ромбоэдрическая), ромбическая, моноклинная, триклинная. Таким образом, следовало бы использовать в тексте диссертации термин “ромбическая” фаза.

2. В главе, посвященной композитам, не обсуждается изменение их кислород-ионной составляющей по сравнению с чистыми перовскитами. Это кажется не логичным, если рассматривать эту главу как продолжение предыдущей.

3. В литобзоре на стр. 39, нижняя строка. Электропроводность не должна превышать $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. При какой температуре? Следовало указать температурный интервал.

4. Стр. 204, Рис. 6.8. В подписи к рисунку указано “падение” напряжения, а на рисунке мы видим – рост.

Далее следуют стилистические замечания:

5. Стр.158 6 строка снизу: проиндуцирован - неверно, нужно – проиндицирован.

6. Стр.163, Табл. 4.16. Название. “По данным методом РФЭС” - неверно, нужно - метода РФЭС.

7. Стр.45 внизу. Вместо сопротивления написано сопротивление.

8. Стр.42 вверху. Вместо “уменьшение” нужно “уменьшению”.

9. Стр.43. На позициях заменить “на” позициях на “в” позициях.

10. Стр.113. Вместо перовскита “катион-стехиометрической” состава нужно перовскита катион-стехиометрического состава.

11. Стр. 127. В диссертации - CeO_2 кристаллизуется в структуру флюорита. Нужно в структуре флюорита.

12. Стр.128, 2стр. снизу. Нужно “при внедрении”.

13. Стр.135, 7 стр. сверху. Нужно “при дальнейшем увеличении”.

14. Стр.125. Вывод 4, 3-я строка. Также существует проблема стиля

Тем не менее, указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают научной и практической значимости диссертационного исследования Е.Ю. Коньшевой.

Заключение

На основании изложенного, считаю, что диссертационная работа Е.Ю. Кобышевой «Перовскитоподобные материалы на основе переходных и редкоземельных металлов: закономерности химической и термической стабильности» отвечает всем требованиям ВАК РФ и требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в редакции Постановления № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Кобышева Елена Юрьевна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 - Химия твердого тела.

5 марта 2018 г.

Официальный оппонент:
доктор химических наук  Анна Викторовна Шляхтина

Почтовый адрес: 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
Тел. +7-495-939-79-50;
E-mail: annashl@inbox.ru

Наименование организации: Федеральное государственное учреждение науки «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук».

Должность: ведущий научный сотрудник отдела кинетики и катализа, (группа твердофазных процессов).

Подпись д.х.н., в.н.с. А.В. Шляхтиной
заверяю

Ученый секретарь ИХФ РАН, к.х.н.



Л.М. Стрекова

