

«Утверждаю»

Проректор по науке  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования Санкт-  
Петербургского государственного  
технологического института (технического  
университета)

  
А.В. Гарабаджиу

" " марта 2018 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования Санкт-Петербургского государственного технологического  
института (технического университета)

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

*Актуальность тематики* диссертационной работы связана с возрастающим спросом на возобновляемые источники энергии, необходимостью улучшения их электрических характеристик и повышением эффективности их работы. Разработка новых неорганических оксидных материалов и их внедрение в твердооксидные электрохимические устройства является актуальным направлением научных и практических исследований. Основными функциональными материалами твердооксидных топливных элементов являются оксидные электродные материалы со смешанной кислородной и электронной проводимостью и кислород-ионные электролиты. Создание новых материалов с требуемыми транспортными и кислород-обменными свойствами возможно только на основе глубокого понимания взаимосвязи между кристаллической структурой, объемным/поверхностным

химическим составом и их функциональными свойствами.

При разработке новых катодных материалов для твердооксидных топливных элементов необходимо учитывать их химическую совместимость с материалом электролита и интерконнектора. Применение хромсодержащих сталей в качестве интерконнекторов приводит к ухудшению электрохимических параметров топливных элементов в процессе их работы, вследствие испарения хрома с поверхности сталей и осаждения в катодах. Существующие на сегодняшний день подходы, применяемые для изучения явления "отравления катодов хромом", не позволяют в полной мере решить данную задачу. Выявление механизмов влияния осаждения хромсодержащих молекул на транспортные характеристики катодов и выявление подходов для подавления данного явления необходимо для повышения эффективности работы топливных элементов.

В работе рассматриваются несколько групп материалов: катион-стехиометрические фазы со структурой перовскита, составы с отклонением от катионной стехиометрии, перовскитоподобные фазы со структурой Радделсдена-Поппера и композиты на их основе, содержащие катионы переходных и редкоземельных элементов. Таким образом, можно утверждать, что данная работа является актуальной и представляет интерес как для развития фундаментальных представлений о формировании многокомпонентных неорганических материалов, так и для практического применения в твердооксидных топливных элементах.

*Научная значимость и практическая ценность* полученных Кобышевой Е.Ю. результатов тесно взаимосвязаны. В работе выявлены закономерности химической и термической стабильности нескольких групп неорганических материалов; показана взаимосвязь "состав-структура-свойства", а результаты проведенных исследований могут использоваться как научная база при подборе материалов и условий их эксплуатации в твердооксидных топливных элементах.

Анализ систем на основе фаз со структурами перовскита и флюорита или Радделсдена-Поппера позволил выявить новые закономерности в изменении поверхностного состава многоэлементных композитных материалов. Установлено, что противодиффузия катионов и образование новых фаз, происходящая на твердофазной границе между компонентами композитных материалов, оказывает критически значимое влияние на кислородный обмен на границе "твердое/газ".

Применение нейтронной порошковой дифракции для анализа структурно-фазовых превращений в замещенных никелатах лантана-стронция с отклонением от катионной стехиометрии в А-позициях позволило экспериментально выявить узкую область существования катионной нестехиометрии в перовскитах с высокой концентрацией катионов никеля в В-позициях. Сопоставление литературных

данных для перовскитов с отклонением от катионной стехиометрии в А-позициях с рассчитанной в диссертационной работе энергией связи "катион переходного металла-кислород" позволил установить взаимосвязь между величиной отклонения от катионной стехиометрии в катион-дефицитных перовскитах и химической природой катиона переходного металла в В-позициях.

К достоинствам данной работы также относится всестороннее рассмотрение явления "отравления катодов хромом": выявление влияния температуры и влажности на скорость испарения хрома с поверхности хромсодержащих интерконнекторов; количественный анализ величины осажденного в катодах хрома и корреляция этой величины со скоростью деградации электрохимических характеристик катодов. Предложенные объяснения механизмов данного явления и обозначенные подходы для его подавления критически важны для разработки новых катодных материалов и практического применения твердооксидных топливных элементов.

Данные о химической стабильности многослойных систем «сталь/ контактный слой со структурой перовскита /катод», представленные в настоящей работе, и сформулированные требования к формированию таких систем с низким контактным сопротивлением являются востребованными и служат для разработки новых материалов для твердооксидных топливных элементов.

Новыми являются выводы о влиянии величины кислород-ионной проводимости перовскитов на кинетику их восстановления в водородсодержащей атмосфере.

*Достоверность полученных результатов и обоснованность выбора методов исследования.* Достоверность полученных результатов и выводов, содержащихся в диссертации, обусловлена применением комплекса современных методов анализа. Рентгеновская и нейтронная порошковая дифракция при высоких температурах применялись для выявления закономерностей структурно-фазовых превращений в исследуемых образцах; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия - для анализа химического состава поверхности; термогравиметрия - для изучения термической стабильности и кислородного обмена с газовой фазой. В работе активно применялись микроскопические методы (растровая и электронная микроскопия) в комбинации с рентгеновским микроанализатором, позволяющие выявить микроструктурные особенности материалов и локальное расположение индивидуальных фаз. Количественный анализ испарения хрома проводился по методике испарения вещества в потоке газа. Метод квадрупольной масс-спектрометрии применялся для количественного анализа испарившегося хрома с поверхности хромсодержащих интерконнекторов и содержания хрома после адсорбции в катодах. Автором использовался комплекс методов для изучения

транспортных свойств материалов: четырёхэлектродный метод на постоянном токе в широком температурном интервале; метод электрохимической импедансной спектроскопии; и метод измерения удельного контактного сопротивления. Следует отметить, что результаты, полученные разными методами, не противоречат друг другу и согласуются с известными из других работ теоретическими и экспериментальными данными, а также современными физическими и химическими представлениями.

Применение Кобышевой Е.Ю. в диссертационной работе таких разнообразных экспериментальных методик и оригинальных подходов позволяет характеризовать ее как разностороннего ученого в области химии твердого тела и материаловедения. По результатам диссертации опубликовано 24 статьи в рецензируемых научных российских и зарубежных авторитетных журналах, 3 главы в коллективных монографиях и 5 публикаций в других изданиях. Представленные результаты регулярно докладывались на Всероссийских и международных конференциях.

**Структура работы.** Диссертационная работа Кобышевой Е.Ю. хорошо структурирована и содержит введение, семь глав, заключение, выводы, список публикаций по теме диссертации и список цитируемой литературы. Работа содержит 305 страниц машинописного текста и иллюстрирована 131 рисунками и 42 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 317 наименований.

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы диссертационного исследования, четко сформулированы цель и основные задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы наиболее значимые результаты, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен литературный обзор, включающий описание структуры перовскитоподобных фаз и принципов работы ТОТЭ. С критической точки зрения рассмотрен современный уровень разработки и создания материалов для твердооксидных топливных элементов. Проведен анализ известных литературных данных по проблеме влияния осаждения хромсодержащих молекул из газовой фазы на электрохимические характеристики катодов.

В главе 2 автор приводит описание объектов исследования, методы их синтеза и экспериментальные методы, используемые в диссертационной работе.

В главе 3 проанализированы структурно-фазовые особенности перовскитов на основе никелатов лантана-стронция с заданной катионной нестехиометрией в А-позициях; изучен кислородный обмен данных составов в атмосфере воздуха и аргона; для фаз со структурой перовскита была выявлена корреляция между

величиной отклонения от катионной стехиометрии в А-позициях и химической природой переходного металла в В-позициях.

В главе 4 проведен анализ структурно-фазового и поверхностного состава, термохимической стабильности и общей удельной электропроводности композитных систем  $(100-x) \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3-x\text{CeO}_2$  ( $x = 0-75$  мол. %),  $(100-x) \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3-x\text{CeO}_2$  ( $x = 0-76$  мол. %) и  $(100-x) \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3-x\text{PrO}_{2-\delta}$  ( $x = 0-40$  мол. %). Были синтезированы новые празеодимсодержащие фазы со структурой Раддлесдена-Поппера и со структурой перовскита.

В главе 5 успешно продемонстрирована возможность применения материалов со структурой перовскита в качестве катодных контактных слоев с марганец и хромсодержащими сталями и в качестве катодных токовых коллекторов для улучшения электрических и электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов. Установлены оптимальные условия спекания многослойной системы, содержащей тонкопленочные электролиты. Показано, что применение составов на основе манганитов и кобальтитов лантана-стронция, модифицированных церием, позволяет улучшить электрохимические характеристики катодов при умеренно высоких температурах.

В главе 6 рассмотрено явление "отравление катодов хромом" для манганитов и кобальтитов-ферритов лантана-стронция. Были предложены два основных механизма деградации электрохимических параметров катодов со структурой перовскита. Показано, что скорость деградации поляризационного сопротивления катодов с более высокой величиной кислород-ионной проводимости ниже, поэтому оптимизация их электрохимических характеристик при высоких плотностях тока является одним из подходов для решения проблемы "отравления катодов хромом". Данные результаты получены впервые в настоящей работе и являются принципиальными для повышения эффективности твердооксидных топливных элементов.

В главе 7 обсуждается термохимическая стабильность перовскитов с заданной катионной нестехиометрией в водородсодержащей атмосфере при  $500-800$  °С. Проведение термического циклирования и изотермических экспериментов в водородсодержащей атмосфере позволило выделить отдельные стадии процесса восстановления и идентифицировать структурно-фазовые превращения, последовательность которых существенно зависит от природы переходных металлов в В-позициях структуры перовскита.

Промежуточные выводы, представленные в конце глав 3-7, завершающие выводы и положения, выносимые автором на защиту, логически обоснованы и аргументированы.

В результате ознакомления с работой возникли ряд вопросов:

1. В главе 3.1 методом порошковой нейтронной дифракции показано что фаза со структурой перовскита в  $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  составе при температуре выше  $550^\circ\text{C}$  претерпевает фазовый переход второго рода из ромбоэдрической симметрии в кубическую. Будет ли влиять понижение или повышение парциального давления кислорода на температуру начала фазового перехода?
2. В главе 7 делается вывод, что величина кислород-ионной проводимости влияет на восстановительную способность перовскитов. Будет ли оказывать влияние величина электронной проводимости на скорость восстановления перовскитов в водородной атмосфере?
3. При рассмотрении явления "отравления катодов хромом" в работе установлено, что увеличение толщины катодного функционального слоя в двухслойных катодах на основе манганитов лантана-стронция позволяет уменьшить деградацию электрохимических параметров катодов. Однако автор не обсуждает в деталях как в этом случае данное явление будет подавлено(замедленно).

Отмеченные вопросы не затрагивают существа исследования, не снижают фундаментальную и практическую значимость диссертационной работы и ее высокой оценки.

*Общее заключение и рекомендации об использовании результатов работы.* В целом диссертация Конышевой Е.Ю. является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на актуальную тему, и представляет практическую ценность для повышения эффективности твердооксидных топливных элементов. Диссертация содержит существенный объем новых экспериментальных данных, обобщений и выводов, что свидетельствует о высоком экспериментальном и научном уровне автора. Тема диссертации и представленные результаты соответствуют заявленной специальности 02.00.21 – химия твердого тела. Автореферат правильно отражает структуру, содержание и выводы диссертации.

Научно-практические результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы к использованию предприятиями и научными организациями, специализирующимися на разработке и исследовании твердооксидных топливных элементов и используемых в них материалах: ООО "Инэнерджи" (г. Москва), ООО "Кератех" (г. Москва), Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), ООО "Завод электрохимических преобразователей" (г. Новоуральск, Свердловская область), Институт химии твёрдого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН (г. Новосибирск). Следует отметить, что полученные результаты могут применяться в учебном процессе при изучении курсов "Химия твердого тела", "Перспективные материалы", "Физическая химия" и "Электрохимия" в рамках программ бакалавриата и магистратуры.

По актуальности, научной новизне, достоверности и практической значимости диссертационная работа Конышевой Е.Ю. "Перовскитоподобные материалы на основе переходных и редкоземельных металлов: закономерности химической и термической стабильности" отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в п.9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Конышева Елена Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании кафедры неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), протокол № 7 от 05 марта 2018 года

Отзыв на диссертацию составил:

Профессор кафедры неорганической химии

Фамилия Имя Отчество (полностью) Беляев Александр Николаевич

Ученая степень доктор химических наук

Ученое звание (если есть) профессор

Должность профессор

Место работы (полное название организации)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Структурное подразделение кафедра неорганической химии

моб.тел.: +7(911)229-58-33

e-mail: [anbelyaev@gmail.com](mailto:anbelyaev@gmail.com)

Почтовый адрес организации с указанием **индекса**

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Телефон (служебный) +7 (812) 494-92-99

Адрес электронной почты [office@technolog.edu.ru](mailto:office@technolog.edu.ru)

