

Заключение диссертационного совета Д 212.232.41 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» по диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 26.04.2018 г. № _34.06-41-2-10

О присуждении Конышевой Елене Юрьевне, гражданке РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Перовскитоподобные материалы на основе переходных и редкоземельных металлов: закономерности химической и термической стабильности» по специальности 02.00.21 – химия твердого тела принята к защите **26 декабря 2017 г., протокол № 34.06-41-2-32**, диссертационным советом Д 212.232.41 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», находящегося по адресу 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9, приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Конышева Елена Юрьевна, 1971 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук (по специальности 02.00.04 - Физическая химия) «Электроповерхностный перенос WO_3 в системе $CaWO_4/WO_3$ » защитила в 1999 году в диссертационном совете Д 002.02.01, созданном на базе Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, работает в должности ассоциированного профессора на химическом факультете Сеньян-Джоутонг-Ливерпуль Университета (Китай).

Диссертация выполнена на кафедре радиохимии Института Химии Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», где Конышева Е.Ю. обучалась в докторантуре в 2013-2016 гг.

Научный консультант - доктор химических наук Ермоленко Юрий Евгеньевич, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии, кафедра радиохимии, профессор.

Официальные оппоненты:

1. **Бамбуров Виталий Григорьевич**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук» (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург), лаборатория химии соединений редкоземельных элементов, главный научный сотрудник;

2. **Бронин Дмитрий Игоревич**, доктор химических наук, старший научный сотрудник. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук» (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург), лаборатория твердооксидных топливных элементов, главный научный сотрудник;

3. **Шляхтина Анна Викторовна**, доктор химических наук. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова» (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва), отдел кинетики и катализа, группа твердофазных процессов, ведущий научный сотрудник; *дали положительные отзывы о диссертации.*

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт» (технический университет), Санкт-Петербург, в своем положительном заключении, подписанном Беляевым Александром Николаевичем, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры неорганической химии, отметила, что диссертация Конышевой Е.Ю. представляет собой научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему, содержащую существенный объем новых экспериментальных данных, обобщений и выводов, и отличающуюся высокой практической значимостью полученных результатов. **Актуальность** проведенных Конышевой Е.Ю. исследований

определяется выявлением взаимосвязей "состав-структура-свойства" для нескольких групп материалов: катион-стехиометрических фаз со структурой перовскита и составов с отклонением от катионной стехиометрии, перовскитоподобных фаз со структурой Радделсдена-Поппера, а также для композитов на основе фаз со структурой перовскита, флюорита и Радделсдена-Поппера, содержащих катионы переходных и редкоземельных элементов. Научно-практические результаты, полученные в ходе исследований, рекомендованы для использования научными организациями и предприятиями, занимающимися разработкой и исследованием твердооксидных топливных элементов и используемых в них материалов. По актуальности, научной новизне, достоверности и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор, Конышева Елена Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Соискатель имеет 49 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 32 работы, из которых **24** статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях (общим объемом 189 печатных страниц) с совокупным импакт-фактором 115.7 и **3** главы в коллективных монографиях. Во всех публикациях, представленных по теме диссертации, вклад автора являлся основным, либо определяющим тему, структуру и основные выводы.

Наиболее значимые публикации (статьи) по теме диссертации:

1. Konysheva E., Penkalla H., Wessel E., Mertens J., Seeling U., Singheiser L., Hilpert K. Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ and the high chromium ferritic steel Crofer22APU // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153. – P. A765-A773.
2. Konysheva E., Xu X., Irvine J.T.S. On the existence of A-site deficiency in perovskites and relation to electrochemical performance // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – P. 528-532.

3. Konysheva E., Irvine J.T.S. Thermochemical and structural stability of A- and B-site substituted perovskites in hydrogen containing atmosphere // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 1514-1523.

На автореферат поступили положительные отзывы: от **Садыкова Владислава Александровича** (д.х.н., профессор, заведующий лабораторией катализаторов глубокого окисления, ФГБУН «Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН»), от **Анимицы Ирины Евгеньевны** (д.х.н., профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии, Институт естественных наук и математики, ФГАОУВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»), от **Немудрого Александра Петровича** (д.х.н., ВРИО директор ФГБУН «Института химии твердого тела и механохимии СО РАН»), которые характеризуют работу положительно, отмечают ее актуальность, научную новизну и практическую значимость, достоверность сделанных выводов, а также соответствие специальности 02.00.21 – химия твердого тела и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук.

При положительной оценке диссертационной работы в целом, в отзывах имеются следующие критические замечания.

В отзыве Ведущей организации:

- 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 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ претерпевает фазовый переход второго рода из ромбоэдрической симметрии в кубическую. Будет ли влиять понижение или повышение парциального давления кислорода на температуру начала фазового перехода?
- Будет ли оказывать влияние величина электронной проводимости на скорость восстановления перовскитов в водородной атмосфере?
- 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).

В отзыве официального оппонента д.х.н. Бамбурова В.Г. :

- Чем подтверждается предполагаемое катионное перераспределение лантана, стронция, кобальта, церия в сложнооксидных системах со структурами перовскита и флюорита при термообработке композитов в широком диапазоне составов?
- 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.
- 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.).
- Чем руководствовался автор при выборе диапазона составов для LSMC и LSCC систем (стр. 129, 137)?
- Не корректно без пояснений сопоставление геометрических параметров межатомных расстояний с энергией разрыва химической связи (стр.29, автореф.).
- Какова роль внешней поляризации при комбинированном решении проблемы «отравления катодов хромом»?

В отзыве официального оппонента д.х.н. Бронина Д.И. :

- На стр. 81 в табл. 2.2 приводятся «начальное и конечное электронное состояние катионов « церия». Что имеется в виду?
- Глава 3 посвящена изучению материалов с номинальным дефицитом по лантану. Однако в результате синтеза получались соединения практически

стехиометрические по всем катионам с примесной фазой из избыточно введенного оксида никеля. Все дальнейшее изучение структурных и термодинамических свойств перовскитов с большим содержанием никеля, а затем и процессы восстановления, продолжалось на заведомо двухфазных объектах. Для чего? Ведь в этой же главе на стр. 118 (рис. 3.13) показано, что даже небольшой избыток лантана не предотвращает образование оксида никеля.

- Для чего применялось «электрическое циклирование при плотности тока 0.25-0.41 А/см²»?
- Почему кислородный обмен перовскитов (La, Sr, Pr)CoO₃ с газовой фазой коррелирует с количеством стронция (раздел 4.3.3)?
- Какова природа высоко- и среднечастотных релаксационных процессов на катодах из манганитов лантана-стронция, модифицированных допированным оксидом церия?

В отзыве официального оппонента д.х.н. Шляхтиной А.В. :

- 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.
- В главе, посвященной композитам, не обсуждается изменение их кислородной составляющей по сравнению с чистыми перовскитами. Это кажется не логичным, если рассматривать эту главу как продолжение предыдущей.
- Стр. 204, Рис. 6.8. В подписи к рисунку указано « падение» напряжения, а на рисунке мы видим – рост.

- 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.

В отзыве д.х.н. Немудрого А.П. на автореферат:

- В автореферате не отражены способы и условия получения композитов на основе сложных оксидов со структурой перовскита.
- Обсуждая термическую стабильность исследуемых соединений, автор не описывает стабильность композитов и исходных керамик под воздействием многократного нагрева-охлаждения (термоциклирования). Хотя различие в коэффициентах термического расширения составляющих композит материалов может привести к механическому разрушению керамических изделий из композита при многократном термоциклировании.

Остальные замечания не имеют принципиального значения и являются пожеланиями или имеют технический характер. На все критические замечания соискателем даны исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в вопросах, которые рассматриваются в диссертации, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования, способностью определить научную и практическую ценность диссертации и их согласием выступить в роли оппонентов и ведущей организации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

актуальность исследования связана как с необходимостью развития фундаментальных представлений о формировании многокомпонентных неорганических материалов, так и с разработкой новых перспективных функциональных неорганических материалов для улучшения критически важных характеристик электродных систем в твердооксидных топливных элементах. ***Научная новизна*** проведенного исследования состоит в том, что полученные результаты могут быть квалифицированы как новое важное

достижение в области химии твердого тела, так как расширяют современные представления о закономерностях твердофазного взаимодействия в композитных неорганических системах на основе фаз со структурой перовскита и флюорита или Радделсдена-Поппера, что позволяет обоснованно прогнозировать их фазовый и поверхностный состав, структурные параметры компонентов, которые в совокупности будут определять функциональные (транспортные, каталитические и адсорбционные) свойства композитных материалов. **Научная значимость и практическая ценность** полученных результатов тесно взаимосвязаны. **Наиболее значимыми** являются следующие результаты:

- предложен новый подход, позволяющий прогнозировать максимальную величину отклонения от катионной стехиометрии в структуре перовскита в зависимости от энергии связи В-О в октаэдрах;
- впервые определена узкая область существования катионной нестехиометрии в А-позициях в структуре перовскита для никелатов-ферритов лантана-стронция;
- разработан новый комплексный подход для изучения проблемы "отравления катодов хромом" в твердооксидных топливных элементах, включающий изучение испарения хрома из сталей и сплавов, изучение процесса осаждения хромсодержащих молекул из газовой фазы в катодах, сопоставление количества адсорбированного хрома со скоростью деградации поляризационного сопротивления катодов;
- установлены последовательности структурно-фазовых превращений в замещенных перовскитах с заданной катионной нестехиометрией при восстановлении в водородсодержащей атмосфере;
- выявлено влияние образующихся поверхностных лантансодержащих нано-фаз на кинетику восстановления замещенных перовскитов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

- установлено, что методологически существование катионной нестехиометрии в структуре перовскита может быть подтверждено или

опровергнуто совокупностью как экспериментальных (нейтронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и термогравиметрического анализа), так и расчетных методов.

- показана возможность проведения целенаправленной модификации поверхности двухфазных систем путем рационального подбора их компонентного состава;
- установлены два основных механизма влияния осаждения хрома из газовой фазы, приводящие к высокой скорости деградации электрохимических характеристик катодов в твердооксидных топливных элементах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- представлены методические рекомендации по формированию многослойных систем «сталь/перовскитный слой» с низким контактным сопротивлением, что является востребованным и служит основой для разработки новых материалов для твердооксидных топливных элементов;
- найдены подходы, позволяющие понизить скорость деградации электрохимических характеристик катодов в следствии осаждения хрома из газовой фазы. Предложенные подходы являются критически важными для разработки новых катодных материалов и эффективной длительной работы твердооксидных топливных элементов;
- установлена обратимость твердофазных процессов, происходящих на начальной стадии (до 0.3 часа) восстановления замещенных перовскитов $(A_{1-x}A'_x)_{1-w}B_{1-y-z}B'_yB''_zO_3$ ($A, A' = La, Sr$ и $B, B', B'' = Ni, Fe, Co, Mn$; $w \leq 0.050$) в водородсодержащей атмосфере, что позволяет предложить более эффективные условия эксплуатации твердооксидных топливных элементов в случае нарушения герметичности между катодным и анодным пространствами;
- разработаны новые составы со структурой перовскита, с возможностью широкого применения в качестве контактных слоев и катодных токовых коллекторов в твердооксидных топливных элементах;

- выявлено влияние высокой величины кислород-ионной проводимости перовскитов на кинетику их восстановления в водородсодержащей атмосфере, что важно для разработки химически стабильных и эффективно работающих катализаторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты получены на сертифицированном оборудовании, с применением современной методологии научных исследований и комплекса разнообразных экспериментальных методов с использованием аттестованных приборов с проведением необходимой калибровки: дифрактометры Stoe Stadi-P, Philips PW1710 и Bruker Advance D8 с высокоскоростным детектором LynxEYE XE; растровые электронные микроскопы JSM-5600, Quanta 200F FEI, EDAX Genesis (EDAX Inc., США) и LEO 1530 (Zeiss, Germany) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализаторами Inca 200, EDAX Genesis и Inca 400; просвечивающие электронные микроскопы JEM-2011 и Philips CM 200 с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором Inca-TEM и энергетическим фильтром электронов Gatan GIF 200; спектрометры XPS 5600, ESCALAB 250xi и ESCALAB II для регистрации фотоэлектронных спектров; термоанализаторы TG 209, STA 499C и STA 499F; анализаторы частотного отклика Solartron 1255 с потенциостатом Solartron 1286 и прибор Impedance/Grain-Phase analyzer SI 1260; приборы ASAP 2020 и TriStar II для измерения удельной поверхности порошков. Показана воспроизводимость данных в сериях экспериментов и корреляция результатов, полученных разными методами. Используются современные методики обработки полученных экспериментальных данных: программы STOE WinXPOW1.04 и DIFFRAC.EVA 3.1 для фазового анализа рентгенограмм, GSAS и Topas 4.2 для полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвелда; программное обеспечение CasaXPS2315 и XPSpeak4 для анализа фотоэлектронных спектров. Установлена безусловная оригинальность представленных в диссертации результатов.

Личный вклад соискателя в настоящую работу состоит в постановке целей и задач исследований, определение подходов для их достижения и планирование экспериментов, в поиске, анализе и систематизации источников литературы по тематике диссертации, проведении экспериментов по синтезу перовскитов и перовскитородобных фаз, исследованию их кристаллографических, физико-химических и функциональных свойств, разработке оригинальных методик проведения исследований, проведении расчетов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований, анализ результатов и их интерпретацию, формулировку выводов, подготовку публикаций, апробацию результатов является определяющим, соискатель непосредственно участвовал в получении исходных данных и проведении научных экспериментов, выполненных в соавторстве.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация Конышевой Е.Ю. является фундаментальной научно-квалификационной работой, которая **представляет собой крупное научное достижение в области химии твердого тела**, так как в ней предложены комплексные подходы и установлены закономерности структурно-фазовых превращений и эволюции поверхностного состава в системах, содержащих замещенные перовскиты с заданной катионной нестехиометрией, в композитных и многослойных системах на основе фаз со структурой перовскита, а выявленные механизмы взаимодействия перовскитов с хромсодержащими компонентами газовой фазы позволяют разрабатывать новые материалы для твердооксидных топливных элементов с более перспективными электрохимическими характеристиками.

Диссертация соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. предъявляемым к докторским диссертациям.

На заседании 26.04.2018 г. диссертационный совет принял решение присудить **Коньшевой Елене Юрьевне** ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, из них **7** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **18** человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - **18**, «против» - **нет**, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета
Д 212.232.41

Секретарь диссертационного совета
Д 212.232.41

Мурин Игорь Васильевич

Шугуров Сергей Михайлович




26.04.2018