

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Колчиной Людмилы Михайловны «Синтез и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов – перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Колчиной Л.М. посвящена исследованию физико-химических свойств при повышенных температурах купратов редкоземельных элементов (РЗЭ), легированных катионами щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), со структурами, родственными структуре перовскита, и определению возможности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов. В работе проведено исследование термического расширения, проводимости, электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода ряда купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам, которые были выбраны в качестве объектов исследования. Показана принципиальная возможность использования купратов в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Актуальность работы. В настоящее время разработка и внедрение возобновляемых источников электрической энергии является одной из важнейших задач современной энергетики. Особую роль в этом вопросе играет развитие нового поколения твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в интервале температур 500-800°C, что обусловлено большим разнообразием возможностей их применения. В настоящее время основное внимание уделяется увеличению производительности катода при пониженных температурах, поскольку наиболее значимые поляризационные потери связаны с медленной кинетикой восстановления кислорода на его

поверхности. В этой связи актуальным представляется поиск новых катодных материалов с заданными функциональными характеристиками.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 134 страницах, содержит 55 рисунков, 6 таблиц и 169 ссылок на литературные источники.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, представлены цели и задачи, а также научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В обзоре литературы проведен систематический анализ данных литературы, касающихся принципа работы ТОТЭ, а также основных функциональных материалов, входящих в его состав. Особое внимание уделено реакции электрохимического восстановления кислорода, протекающего на катоде ТОТЭ, классификации катодных материалов по структурному типу и химическому составу. Также проведено сравнение характеристик известных катодов ТОТЭ, обсуждены их преимущества и недостатки. В заключение обзора литературы дается обоснование выбора объектов исследования, приводятся цель и основные задачи исследования.

В экспериментальной части автор описывает методики получения заявленных образцов при использовании твердофазного, криохимического и цитратного методов синтеза. Далее приводится описание комплекса физико-химических методов исследования, которые были применены для аттестации полученных образцов, указываются условия подготовки образцов к исследованиям, а также основные характеристики и режимы работы оборудования.

В разделе **Результаты и обсуждение** представлены результаты исследования области кислородной нестехиометрии, термического расширения, проводимости, электрокаталитической активности в реакции восстановления кислорода купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам. Из анализа полученных данных автором установлены закономерности между химическим составом (природой редкоземельного

элемента и допанта, а также степенью замещения) и функциональными свойствами для купратов РЗЭ, являвшихся объектами данного исследования, как в пределах одного структурного типа, так и его при изменении. На основании проведенных исследований проводимости в зависимости от температуры и парциального давления кислорода делаются предположения о природе основных носителей заряда для оксидов, относящихся к различным структурным типам. В работе изучена реакционная способность купратов по отношению к материалу твердого электролита ТОТЭ. Определены перспективные составы для использования в качестве катодных материалов ТОТЭ, а именно: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, на основании сравнения электрокаталитической активности исследуемых купратов РЗЭ в реакции восстановления кислорода в зависимости от состава, структуры и условий получения. В заключительной части диссертации продемонстрирована возможность использования купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований, позволивших получить воспроизводимые данные. Все полученные в работе различными методами экспериментальные данные согласованны, а положения, выносимые на защиту, логически связаны с полученными результатами.

В работе решена задача по установлению взаимосвязи между химическим составом, типом кристаллической структуры и высокотемпературными физико-химическими свойствами сложных оксидов меди, а также показана возможность их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов.

Исходя из приведенного анализа содержания диссертации, вытекает высокая оценка **научной значимости** диссертации Колчиной Л.М., как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные данные в области неорганической химии и химии твердого тела. Несомненна и практическая значимость диссертации,

результаты которой могут найти применение при создании катодных материалов для твердооксидных топливных элементов.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. В работе представлены результаты анализа нескольких классов оксидных материалов, полученных твердофазным методом. В тоже время криохимическим методом синтеза получен только $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$, а цитратным методом - $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. Это затрудняет сопоставительный анализ физико-химических свойств материалов, полученных тремя различными способами.

2. Автору следовало бы более детально исследовать процесс получения $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ цитратным методом. В частности необходимо было исследовать процесс синтеза с использованием различных соотношений лимонной кислоты и нитратов металлов. По-видимому, это позволило бы получить однофазный оксид непосредственного после синтеза без дополнительного отжига. Возможно, следовало бы использовать вместо лимонной кислоты глицин, либо (к примеру) его смеси с уротропином или другими восстановителями с высокими теплотворными способностями.

3. Автор показал, что в процессе диссоциации при нагревании $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ наблюдаются большие изменения уровня кислородной нестехиометрии. В связи с этим автору следовало бы дополнить результаты ТГ исследований, данными РФА образцов при повышенных температурах. Это позволило бы установить, сопровождается ли процесс диссоциации изменением структуры материала, либо нет.

4. В работе анализируется содержание кислорода в купратах в зависимости от температуры, исходя из убыли или роста массы образцов. В тоже время автору следовало бы из данных термического анализа рассчитать энергию активации процесса кислородного обмена в оксидах. Это позволило бы более квалифицировано показать возможность практического использования купратов в качестве катодных материалов в твердоотопливных элементах.

Колчиной Л.М. является законченной научной квалификационной работой в области неорганической химии и химии твердого тела, в которой решена актуальная задача синтеза и исследования высокотемпературных физико-химических свойств купратов редкоземельных элементов, легированных катионами щелочноземельных элементов и проведена оценка перспективности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов.

По актуальности темы, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов Работа соответствует “Положению о присуждении ученых степеней” (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, пункты 9 и 14 с изменениями от 21.04.2016 № 335), а также паспортам специальностей по формуле и области исследований, а ее автор Колчина Людмила Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела.

Заведующий Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», доктор химических наук (специальность 02.00.21 – «Химия твердого тела»)

05.06.2017 *Кецко*

Кецко Валерий Александрович

Почтовый адрес: 119991 Россия, Москва, Ленинский проспект, д.31

Рабочий телефон: +7(495)955-48-71

Мобильный телефон: +7(916)4749378

Электронная почта: ketsko@igic.ras.ru

Подпись руки тов. *Кецко В.А.*

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе Колчиной Людмилы Михайловны «Синтез
 и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов –
 перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных
 элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата
 химических наук по специальностям: 02.00.01 – неорганическая химия
 и 02.00.21 – химия твердого тела

Фамилия, Имя, Отчество	Кецко Валерий Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень	Доктор химических наук 02.00.21 – Химия твердого тела
Ученое звание	Без звания
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, г. Москва, Ленинский проспект д. 31 http://www.igic.ras.ru ketsko@igic.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Должность	Заведующий центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
1. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 5. – С. 458–475.	
2. М. Н. Смирнова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, Э. Н. Береснев, М. А. Копьева, В. А. Кецко Особенности образования гелей при синтезе $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ глицин-нитратным методом // Журнал неорган. химии – 2016 – Т. 61, - № 10, – С. 1169-1174.	
3. V. L. Krutyanskiy, A. L. Chekhov, V. A. Ketsko , A. I. Stognij, and T. V. Murzina Giant nonlinear magneto-optical response of magnetoplasmonic crystals PHYSICAL REVIEW B 91, 121411(R) (2015).	

4. Э. Н. Береснев, М. Н. Смирнова, Л. В. Гоева, Н. П. Симоненко, М. А. Копьева, **В. А. Кецко** Исследование процесса разложения геля и образования порошка $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ // Журн. неорган. химии – 2016 – Т. 60, - № 8, – С. 1026-1030.
5. Гераськин А.А., Голикова О.Л., Беспалов А.В., **Кецко В.А.** Синтез и структура пленочных материалов состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – Т. 9. – С. 87.
6. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Беспалов А.В., Голикова О.Л., А. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, **Кецко В.А.** Влияние межфазных границ на магнитоэлектрические свойства гетероструктур СО/ЦТС/СО // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 303.
7. Stognij A., Novitskii N., Lutsev L., Bepalov A., Golikova O., **Ketsko V.**, Gieniusz R., Maziewski A. Synthesis, magnetic properties and spin-wave propagation in thin $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films sputtered on gan-based substrates // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – V. 48. – P. 485002.
8. Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Smirnova M.N., **Ketsko V.A.**, Gavrichev K.S. Thermodynamic functions of magnesium gallate MgGa_2O_4 in the temperature range 0–1200 K // Thermochimica Acta, 2016, vol. 641, P. 49–54,
9. Смирнова М.Н., Гераськин А.А., Никифорова Г.Е., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Кондратьева О.Н., **Кецко В.А.** Особенности синтеза $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ глицин–нитратным методом // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 1028.
10. Труханов А.В., Стогний А.И., Труханов С.В., Гераськин А.А., **Кецко В.А.** Кристаллическая структура и магнитные свойства наноразмерных пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{4-\delta}$ на подложке кремния // Кристаллография. – 2013. – Т. 58. – № 3. – С. 490.
11. A. L. Chekhov, V. L. Krutyanskiy, **V. A. Ketsko**, A. I. Stognij, and T. V. Murzina High-quality Au/BIG/GGG magnetoplasmonic crystals fabricated by a combined ion-beam etching technique // OPTICAL MATERIALS EXPRESS, 1647 Jul 2015, Vol. 5, No. 7.

Ученый секретарь ИОНХ РАН, д.х.н.

М.Н. Бреховских



Кецко 05.06.2017