

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

к.ф.-м.н. _____

В.В. Кружаев

« 31 »

19.8

2017 г.



ОТЗЫВ

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

Актуальность

Диссертационная работа Колчиной Людмилы Михайловны посвящена установлению взаимосвязи между химическим составом, типом кристаллической структуры и высокотемпературными физико-химическими свойствами купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам, для определения возможности их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В настоящее время твердооксидные топливные элементы рассматриваются как одни из наиболее перспективных альтернативных источников энергии, как мобильных, так и стационарных. В качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ предложено большое количество различных материалов на основе сложных оксидов со структурой перовскита или производными от нее, которые являются эффективными электроактивными катализаторами реакции восстановления кислорода. Однако предложенные катодные материалы по совокупности своих характеристик не в полной мере соответствуют требованиям, которые могут открыть дорогу для полноценной коммерциализации ТОТЭ. Комплексное исследование купратов РЗЭ

позволит сделать выводы о перспективности их применения в электрохимических устройствах, что обуславливает актуальность данной работы. Актуальность подтверждается и тем, что она поддержана рядом грантов Российского фонда фундаментальных исследований.

Научная новизна может быть охарактеризована следующими положениями:

автором впервые изучены высокотемпературные физико-химические свойства купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам: Т', Т, 415 и 336; показано влияние химического состава (природы редкоземельного элемента и допанта, а также степени замещения) на их термическое расширение, проводимость и электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода;

определены перспективные составы для использования в качестве катодных материалов ТОТЭ, а именно: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; впервые показана возможность использования данных купратов в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Практическая значимость определяется тем, что автором выявлены наиболее перспективные составы купратов РЗЭ для возможного практического использования, и показана возможность их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна и практическая значимость проведенного исследования, выделен личный вклад автора работы, представлена информация об апробации.

Первая глава представляет собой обзор современной литературы. Приведены общие принципы работы ТОТЭ, показаны существующие тенденции их развития, позволяющие увеличить срок эксплуатации этих устройств. Проведен анализ используемых материалов: твердых электролитов, анодных и катодных материалов. Особое внимание уделено процессам, протекающим на электродах в процессе работы элементов с точки зрения кинетики и лимитирующих стадий. Проведен систематический анализ информации по манганитам, ферритам, кобальтитам и никелатам РЗЭ,

и особое внимание уделено купратам РЗЭ. В заключение на основе проведенного анализа автором делается обоснованный выбор объектов исследования

Во второй главе описаны методы синтеза, и исходные материалы для его проведения, а также методы исследования, включающие: рентгенографический анализ, в том числе высокотемпературный, химический титриметрический анализ, термический анализ, дилатометрию, электронную микроскопию, методы исследования электрических свойств, в том числе импедансную спектроскопию, конструирование и испытание модельных ячеек.

Третья глава является основной, и содержит результаты и их обсуждение. Представлены результаты фазового анализа всех исследуемых сложных оксидов, зависимости параметров элементарных ячеек от состава, Приведены значения кислородной нестехиометрии (содержания кислорода). Показано, что кислородная нестехиометрия в структурах Т и Т' близка к нулю, но значительна в структурах типа 415 и 336. Исследовано термическое поведение полученных оксидов, показано, что все они устойчивы в требуемом диапазоне температур. Титриметрический анализ в комплексе с термогравиметрическими исследованиями позволили вычислить интервалы варьирования содержания кислорода от температуры. Большое внимание уделено изучению термомеханической совместимости катодных материалов с материалом твердого электролита. Использование высокотемпературной рентгенографии для исследования термического расширения позволило определить не только коэффициенты термического расширения, но и оценить анизотропию термического расширения кристаллитов вдоль различных кристаллографических направлений. КТР купратов со структурами Т, 415 и 336, для которых наблюдалось изменение кислородной стехиометрии при нагревании, были получены с использованием метода дилатометрии. Проведено исследование реакционной способности синтезированных купратов по отношению к наиболее распространенным твердым электролитам (диоксид церия стабилизированный гадолинием и Sr- и Mg-замещенный галлат лантана). Электропроводность изучаемых купритов измерена четырехконтактным методом на постоянном токе как функция температуры и парциального давления кислорода. Рассчитаны значения энергии активации, проанализировано влияние состава материалов. Показано, что наибольшие значения проводимости достигаются для оксида $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-8}$, но тем не менее, все изученные оксиды обладают достаточно

высокой проводимостью, чтобы удовлетворять требованиям, предъявляемым к катодным материалам ТОТЭ. Электрокаталитическая активность оценена с путем измерения поляризационного сопротивления ($R\eta$) границы электрод/электролит, с использованием симметричных электрохимических ячеек конфигурации электрод|электролит|электрод при помощи метода импедансной спектроскопии.

Кроме того, рассмотрены методы синтеза изучаемых купратов с использованием методов «мягкой химии» с целью получения высокодисперсных порошков. В частности применен криохимический метод с использованием поливинилового спирта в качестве горючей добавки препятствующей агломерации частиц при отжиге. Было показано, что однофазный порошок состава $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ может быть получен при термическом разложении прекурсора с последующим отжигом в течение 4 часов при температуре выше 800°C . Далее было показано влияние микроструктуры электродов на их электрохимические характеристики. А в завершение главы продемонстрированы характеристики ТОТЭ с катодами на основе изученных купратов.

Завершает текст диссертационной работы выводы, которые достаточно аргументированы и теоретически обоснованы, и список цитируемой литературы, включающий 169 наименований.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован.

Достоверность полученных результатов определяется применением взаимно дополняющих методов, использованием современного высокоточного оборудования.

Вопросы и замечания

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 48 в разделе, посвященном исходным компонентам, говорится о том, что оксиды РЗЭ предварительно отжигали 4 часа при 800°C . Как известно оксид празеодима Pr_6O_{11} начинает заметно терять кислород уже с 500°C . Насколько это могло отразиться на точности взятия навесок при синтезе?
2. В нескольких местах диссертации несовпадение результатов, полученных в режимах нагревания и охлаждения, автор объясняет «...различием скоростей нагрева и охлаждения образцов» (например, стр. 67, 70), хотя при описании методик и режимов измерений можно сделать вывод о их

равенстве. Скорее всего, следует говорить о недостижимости равновесного состояния образцом при использовании достаточно больших скоростей (10 град/мин) нагревания и охлаждения при термическом анализе.

3. Механизм взаимодействия материала катода с твердым электролитом по реакции, представленной на стр. 78, по крайней мере если $Ln = Ce$, выглядит достаточно сомнительным, так как фактически свидетельствует о термодинамической нестабильности самого купрата.
4. Уравнение на стр. 80, с помощью которого автор объясняет изменение электропроводности в $Pr_{2-x}Ln_xCuO_4$, плохо согласуется с утверждением о том, что эти купраты являются практически стехиометрическими по кислороду, и его содержание остается неизменным при повышении температуры (стр. 59). Кроме того, приведенная реакция может свидетельствовать об уменьшении концентрации носителей заряда, но не их подвижности, как это утверждается в тексте.
5. Обсуждая изменение электропроводности $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ в зависимости от условий (стр. 91) автор объясняет увеличение проводимости при высоких температурах «...активацией собственной проводимости». Непонятно, что под этим подразумевается?
6. Объяснение уменьшения электропроводности в $Ln_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7+\delta}$ при переходе от лантана к празеодиму, связанного с локализацией дырочных носителей на ионах Pr можно было бы признать справедливым, если бы дальнейший переход к неодиму не продолжил тенденции к ее уменьшению. В таком контексте основные причины, по-видимому, кроются в чем-то ином.
7. В ряде случаев автор приводит объяснения различий в поведении систем, которые не раскрывают сути происходящих явлений. Например, (стр. 71): «Наблюдаемые различия в поведении систем $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ и $Pr_{2-x}La_xCuO_4$ при нагревании, вероятно, обусловлены различием химической природы допанта»; (стр. 73) «Разница в определении КТР может быть связана с различием в подготовке исследуемых образцов».
8. Работа не лишена ряда опечаток и стилистических небрежностей. Например, стр 51 – запятая после точки; стр. 85, подпись под рис. 29 ошибочно написано «... при варьировании содержания церия...» хотя на

самом деле это лантан; неудачным кажется применяемое по всему тексту словосочетание – «кислородное содержание»; стр. 100 – «значения ... близки по значению»; неудачно использование термина «симбатности» на стр. 102 и т. д.

Высказанные вопросы и замечания носят частный характер, могут быть прояснены в процессе обсуждения, и не снижают высокой научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Колчиной Людмилы Михайловны изложены в 4 статьях, опубликованных в реферируемых зарубежных журналах, а также были представлены на различных международных и всероссийских конференциях.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в следующих пунктах:

-дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

-взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений

и паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в следующих пунктах:

-Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов

-Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Общая оценка работы.

В целом, работа представляет собой *законченное научное исследование*, в которой автором впервые изучены высокотемпературные физико-химические свойства купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам; показано влияние химического состава (природы редкоземельного элемента и допанта, а также степени замещения) на их термическое расширение,

проводимость и электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода; определены перспективные составы для использования в качестве катодных материалов ТОТЭ, а именно: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$; впервые показана возможность использования данных купратов в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся исследованием сложных оксидов и конструированием сложнооксидных топливных элементов: Институт физики твердого тела РАН (Черноголовка), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), РФЯЦ – ВНИИТФ (Снежинск), Уральский электрохимический комбинат (Новоуральск); Институт проблем химической физики РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, и др.

Теоретические результаты, представленные в диссертационной работе, могут применяться в учебном процессе при изучении курсов «Физическая химия» и «Электрохимия». Рекомендуется их направить для ознакомления в ВУЗы, в том числе, в Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва), Санкт-Петербургский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Бурятский государственный университет (г. Улан-Удэ), Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону), Южно-Уральский государственный университет (Челябинск).

Заключение

Диссертация представляет собой завершенную *научно-квалификационную работу*, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований изучены высокотемпературные физико-химические свойства купратов РЗЭ, показано влияние химического состава на функциональные свойства; определены перспективные составы для использования в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Диссертационная работа Колчиной Людмилы Михайловны полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013г., а Колчина Людмила Михайловна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании объединённого семинара кафедры физической и неорганической химии и кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (протокол № 79 от 30.05.2017).

Председатель объединённого семинара,
Зав. кафедрой физической и
неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
доктор химических наук, профессор
v.a.cherepanov@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 251-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51



Черепанов Владимир Александрович
30.05.2017

Ученый секретарь объединённого семинара,
ассистент кафедры физической и
неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
кандидат химических наук
Nadezhda.Volkova@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 261-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51

Волкова Надежда Евгеньевна
30.05.2017

Сведения о ведущей организации

по диссертации **Колчиной Людмилы Михайловны** «Синтез и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов – перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов»

по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Название	ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, www.urfu.ru, site@urfu.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Наименование подразделения	Институт естественных наук и математики

Публикации по специальностям 02.00.01 – «неорганическая химия» по химическим наукам и 02.00.21 – химия твердого тела по химическим наукам

1. A.P. Galayda, N.E. Volkova, L.Ya. Gavrilova, K.G. Balymov, V.A. Cherepanov Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the Sm_2O_3 - Fe_2O_3 - CoO and Sm_2O_3 - CaO - CoO systems. // Journal of Alloys and Compounds, 2017, v. 718 p. 288-297.
2. T.V. Aksenova, A.E. Vakhromeeva, Sh.I. Elkalashy, A.S. Urusova, V.A. Cherepanov Phase equilibria, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of complex oxides in the Nd_2O_3 – SrO – Fe_2O_3 system. // Journal of Solid State Chemistry, 2017, v. 251, p. 70-78.
3. T.V. Aksenova, T.G. Efimova, O.I. Lebedev, Sh. I. Elkalashy, A.S. Urusova, and V.A. Cherepanov Phase equilibria, crystal structure and properties of complex oxides in the Nd_2O_3 – SrO – CoO system. // Journal of Solid State Chemistry, 2017, v. 248. p. 183-191.
4. A.S. Urusova, A.V. Bryuzgina, M.Yu. Mychinko, N.E. Mordvinova, O.I. Lebedev, V. Caignaert, E.A. Kiselev, T.V. Aksenova and V.A Cherepanov Phase equilibria in the Y – Ba – Fe – O system. // Journal of Alloys and Compounds, 2017, v. 694, p. 375-382.
5. A.S. Urusova, A.V. Bryuzgina, V.A. Cherepanov, P.D. Battle, C.-M. Chin Synthesis and characterization of the oxygen-deficient perovskite $\text{BaFe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). // Materials Research Bulletin 2017, v. 85, p. 90-95.
6. Н.Е. Волкова, А.С. Урусова, Л.Я. Гаврилова, А.В. Брюзгина, К.М. Дерябина, М.Ю. Мычинко, О.И. Лебедев, Б. Раво, В.А. Черепанов Особенности фазовых равновесий в системах Ln – Ba – Fe – O . // Журнал общей химии, 2016, т. 86, № 8, с. 1258-1263.
7. O.I. Lebedev, S. Turner, V. Caignaert, V.A. Cherepanov, B. Raveau. Exceptional layered ordering of cobalt and iron in perovskites // Chemistry of Materials. 2016 V. 28 №9 P. 2907-2911.
8. Sh.I. Elkalashy, T.V. Aksenova, A.S. Urusova, V.A. Cherepanov Crystal structure, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and conductivity of $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ oxides. // Solid State Ionics, 2016, v. 295, p. 97-103.

9. A. R. Gilev, E. A. Kiselev and V. A. Cherepanov Homogeneity range, oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and transport properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$. // RSC Advances, 2016, v. 6., p. 72905-72917.
10. Волкова Н.Е., Урусова А.С., Гаврилова Л.Я., Брюзгина А.В., Дерябина К.М., Мычинко М.Ю., Лебедев О.И., Раво Б., Черепанов В.А. Особенности фазовых равновесий в системах Ln–Ba–Fe–O. // Журнал общей химии, 2016, т. 86, № 8, С. 1258-1263.
11. A.K. Kundu, M.Y. Mychinko, V. Caignaert, O.I. Lebedev, N.E. Volkova, K.M. Deryabina, V.A. Cherepanov, B. Raveau. Coherent intergrowth of simple cubic and quintuple tetragonal perovskites in the system $\text{Nd}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}(\text{Fe},\text{Co})_5\text{O}_{15-\delta}$ // Journal of Solid State Chemistry. 2015. V. 231. P. 36-41.
12. A.R. Gilev, E.A. Kiselev, V.A. Cherepanov. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$ // Solid State Ionics. 2015. V. 279. P. 53-59.
13. R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prunte, T. Norby. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 120-132.
14. A.K. Kundu, O.I. Lebedev, N.E. Volkova, M.M. Seikh, V. Caignaert, V.A. Cherepanov, B. Raveau. Quintuple perovskites $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ (Ln = Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism // Journal of Materials Chemistry C. 2015, V. 3 № 21. P. 5398-5405.
15. A.S. Urusova, V.A. Cherepanov, O.I. Lebedev, T.V. Aksenova, L.Ya. Gavrilova, V. Caignaert, B. Raveau. Tuning oxygen content and distribution by substitution at Co site in $112\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Impact on transport and thermal expansion properties. // Journal of Materials Chemistry A, 2014, v. 2, Iss. 2 . p. 8823-8832.
16. N.E. Volkova, V.A. Kolotygin, L.Ya. Gavrilova, V.V. Kharton, V.A. Cherepanov Nonstoichiometry, thermal expansion and oxygen permeability of $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$. // Solid State Ionics, 2014, v. 260, p. 15-20.
17. T.V. Aksenova, A.S. Urusova, L.Ya. Gavrilova, V.A. Cherepanov Crystal structure, oxygen nonstoichiometry and thermal expansion of the layered $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$). // Journal of Alloys and Compounds. 2014, v. 590, p. 474-478.

Заместитель проректора по науке УрФУ,
д.ф.-м.н., профессор


А.О. Иванов



30.05.2017