

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Российской
академии наук,
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук


Иванов В. К.

«16» января 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Еремина Вадима Анатольевича «Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа Еремина В. А. посвящена изучению оксидных электродных материалов на основе кобальтитов и кобальтито-ферритов РЗМ и ЩЗМ. Тема работы является **актуальной**, поскольку эти материалы перспективны в качестве катодов электрохимических устройств различного назначения, в том числе среднетемпературных топливных элементов на основе твердых оксидных электролитов, имеющих исключительно важное значение для энергетики будущего.

Результаты диссертационного исследования обладают **научной новизной**. Для всех исследованных оксидов проведён подробный анализ механизма обмена с кислородом газовой фазы. Показано, что концентрация вакансий кислорода и «состояние» поверхности оксидов оказывают наиболее сильное влияние как на скорость межфазного обмена кислорода, так и на соотношение элементарных стадий обмена кислорода. Изменение указанных параметров в зависимости от объекта и/или условий эксперимента, таких как температура и давление кислорода, может приводить к смене скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода. В диссертационной работе на основании теоретических исследований, проведённых в литературных источниках, предложена оригинальная модель для описания процесса изотопного обмена кислорода с учетом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода. Применимость модели

показана на примере анализа механизма обмена кислорода с оксидом $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Интересным представляется то, что, несмотря на увеличение концентрации вакансий кислорода, в ряду оксидов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ ($Ln = Pr, Sm, Gd$) коэффициент диффузии кислорода уменьшается. Проведённый в работе анализ полученных данных выявил, что причиной такого поведения коэффициента диффузии кислорода является уменьшение подвижности вакансий кислорода в данном ряду оксидов. Полученный результат находится в согласии с результатами теоретических исследований из литературных источников о влиянии катионного разупорядочения на ионный транспорт в изученных оксидах. Стоит особо отметить разработанный оригинальный метод выделения стадий электродного процесса на кислородном электроде на основании данных, полученных методами импедансной спектроскопии и изотопного обмена кислорода. Этот подход является значимым потому что анализ данных импедансной спектроскопии, облегчается при использовании данных по кинетике обмена кислорода, полученных независимо методом изотопного обмена кислорода.

Теоретическая значимость работы состоит

- в разработке нового подхода при анализе кинетики обмена кислорода с поверхностью оксида, который учитывает стадию диссоциации;
- в определении физического смысла для реакций изотопного перераспределения в зависимости от выбранной физической модели описания кинетики обмена кислорода с поверхностью оксида;
- в выявлении критериев выбора физической модели процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидами.

Практическая значимость проведённого исследования заключается в том, что количественные значения коэффициентов обмена и диффузии, полученные соискателем, носят справочный характер и могут быть использованы при выборе условий синтеза исследованных оксидных материалов, а полученная информация о механизме межфазного обмена может способствовать целенаправленному управлению электрохимической активностью электрода.

Диссертационная работа Еремина В. А. выполнена в лаборатории твёрдооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, изложена на 173 страницах, включая 84 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 168 наименований. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Введение содержит все необходимые сведения о работе: показана новизна темы исследования, обозначены цели и задачи, даны формулировки теоретической и практической значимости полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована апробация работы, показан личный вклад диссертанта.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор. Рассмотрены кристаллическая и дефектная структуры оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) и $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, основы метода изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы, приведены и критически обсуждаются немногочисленные литературные данные по кинетике и механизму обмена кислорода с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов, обсуждается электрохимическая кинетика восстановления кислорода на пористых электродах, состоящих из оксидов со структурой перовскита. На основе проведенного анализа автор делает вывод о недостаточности и некоторой противоречивости имеющихся в научной литературе данных и мотивированно формулирует цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики синтеза и исследования образцов. Для аттестации образцов Ереминым В. А. был применен комплекс современных и информативных методов, таких как рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Результаты аттестации и информация о кислородной нестехиометрии оксидов помогли в интерпретации данных, полученных методами изотопного обмена и импедансной спектроскопии. Это позволило получить массив **новых и достоверных** данных по кинетике обмена кислорода газовой фазы с изученными оксидами и кинетике электродного процесса для электрода $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$.

В **3-ей главе**, состоящей из пяти параграфов, обсуждаются результаты изучения кинетики обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$), а также кинетики электродной реакции в симметричной э/х ячейке $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$.

Отметим наиболее интересные результаты. Обмен кислорода газовой фазы с BSCF рассмотрен в рамках статистической модели Ананьева с соавт. Было установлено, что на уровне элементарных стадий процесса обмена кислорода механизм обмена для этого оксида может быть описан в рамках двухступенчатой модели, широко применяемой в работах зарубежных исследователей, при температурах от 600°C и ниже, а также при

более высоких температурах, но только в области высоких давлений кислорода. Для низких давлений кислорода при высоких температурах механизм обмена кислорода следует описывать моделью, учитывающей стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода в адсорбционном слое оксида, впервые представленной в этой работе. Использование двух моделей для описания механизма обмена кислорода позволило выявить смену скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода для оксида BSCF в диапазоне выбранных для исследования условиях.

На основании данных РФЭС показано, что для оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ «внешний» слой поверхности, непосредственно контактирующий с газовой фазой, терминирован Ba–O и Ln–O связями, в то время как для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ во «внешнем» слое присутствуют ещё и катионы Co. Это дает возможность автору предложить объяснение наличия разных скоростьопределяющих стадий обмена кислорода: для $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – диссоциативная адсорбция кислорода, а для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – стадия инкорпорирования кислорода. Показано также, что уменьшение коэффициента диффузии изотопа кислорода в ряду $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ связано с уменьшением подвижности вакансий кислорода.

На основании данных для оксидов, изученных в этой работе и ранее впервые показано, что концентрация вакансий кислорода может не только влиять на значения скорости межфазного обмена, но и изменять соотношение скоростей реакций изотопного перераспределения в системе «газ – твердое тело».

Для анализа данных, полученных методом импеданс-спектроскопии, в работе были привлечены данные по изотопному обмену кислорода. Таким образом, для симметричной ячейки, состоящей из церий-самариевого электролита и электродов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, удалось выделить три стадии электродного процесса: обмен кислорода с поверхностью и диффузия кислорода в объеме $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, и кнудсеновская диффузия кислорода по газовой фазе.

В **заключении** приводятся выводы по результатам диссертационной работы, в которых сформулированы основные новые фактические результаты работы.

При знакомстве с диссертационной работой Еремина В. А. возникли приведенные ниже замечания, вопросы и пожелания.

1. Сомнительно, что все методы анализа, приведенные в таблице 1 имеют погрешность определения 0.01. Как по мнению автора при этом объяснить расхождения данных по одному и тому же параметру для разных методов, выходящие за результаты погрешности (0.51 и 0.48 или 0.49 и 0.52)? Вообще данные анализа принято приводить в атомных или массовых процентах.

2. Автор отмечает, что рентгенограмм $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ была описана тетрагональной элементарной ячейкой с пр. гр. $P4/mmm$, а $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ – ромбической элементарной ячейкой с пр. гр. $Pmmm$. При этом на представленном рисунке 3.3, напротив, очень сходны рентгенограммы $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, тогда как рентгенограмма $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от них существенно отличается. Более того, для некоторых линий $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ отсутствует весьма заметное расщепление, представленное на штрих-диаграммах (не указан их источник). Стоило бы пояснить такое несоответствие и причину значимого смещения линий в случае $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.
3. Почему зависимости скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции, инкорпорирования и коэффициента диффузии кислорода от его давления, так же как и зависимости подвижности вакансий кислорода от температуры в своем большинстве в автореферате (рис.2,3) построены по трем точкам. Следует заметить, что в диссертации некоторые графики имеют большее число точек. Аналогично для температурных зависимостей проводимости (рис. 3.35, 3.37 диссертации). Какое основание при этом считать коэффициенты диффузии независимыми от давления кислорода, если для некоторых графиках просматривается выраженная тенденция к спаду и какой смысл в приведении этих зависимостей (рис.3.24 диссертации)? На каком основании проведена пунктирная линия на рис. 3.29 диссертации, если по экспериментальным точкам она должна иметь совершенно другой наклон?
4. Зависимость подвижности кислородных вакансий авторы объясняют «уменьшением эффективного ионного радиуса лантанидов от Pr до Gd. Ионный радиус влияет на энергии образования дефектов, высоты барьеров для миграции ионов кислорода и, следовательно, на ионный транспорт». Представляется, что действие природы элемента сказывается не столько непосредственно через ионный радиус, а через размер граней координационных полиэдров, через которые осуществляется миграция, и через поляризующую способность катиона. Конечно, они также связаны с радиусом, но сильно опосредованно и связь эта не всегда оказывается однозначно зависящей от радиуса. Почему если коэффициент диффузии кислорода считается независимым от его давления, то проводимость зависит от него весьма существенно?

Сделанные замечания не касаются существа работы и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, представлены в 5 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах из перечня ВАК, 2 патентах РФ и 5 тезисах докладов на научных конференциях различного уровня.

Тематика диссертационной работы, объекты и методики проведения экспериментов соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.04 – «Физическая химия». Согласно формуле специальности, в работе исследованы скорости реакций при различных внешних условиях и установлены количественные соотношения между химическим составом, структурой вещества и его свойствами. Область исследования соответствует пп. 5, 7, 8, 10 паспорта специальности.

Основное содержание и выводы диссертации достаточно полно отражены в автореферате и научных публикациях соискателя.

В целом диссертационная работа Еремина В. А. представляет собой законченное научное исследование, в котором определены физико-химические характеристики и механизм межфазного обмена кислорода в перспективных оксидных электродных материалах на основе кобальтитов и кобальтито-ферритов РЗМ и ЩЗМ с учетом состояния поверхности оксидов и нестехиометрии по кислороду; продемонстрирована плодотворность применения этих результатов к анализу электродного процесса, протекающего на оксидном электроде, что является существенным вкладом в развитие физической химии оксидных материалов для ЭХУ. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией.

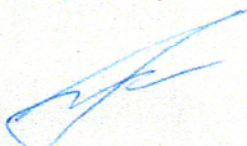
Результаты диссертационной работы могут быть использованы в деятельности научно-исследовательских и образовательных организаций, работающих в области синтеза и исследования неорганических материалов: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск); ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург); ФГБУН Институт физики твердого тела (г. Черноголовка); Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (г. Москва) и др.

Диссертационная работа Еремина В.А. «Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 28.08.2017). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Еремин Вадим Анатольевич

заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на коллоквиуме лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН (протокол № 1 от 11.01.2018 г.).

Заведующий лабораторией ионики
функциональных материалов ИОНХ РАН,
член-корреспондент РАН,
профессор,
доктор химических наук



Ярославцев Андрей Борисович

Официальное наименование (сокращенное): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), подведомственное ФАНО.

Юридический и почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.
<http://www.igic.ras.ru/>

Тел.: 8 (495) 633-85-62
E-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Личную подпись Ярославцева А. Б. удостоверяю

Ученый секретарь ИОНХ РАН, д.х.н.



Бреховских М. Н.