

ОТЗЫВ

официального оппонента 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»

На сегодняшний день значительное внимание уделяется разработке методов получения электроэнергии электрохимическими методами. В этом плане перспективна разработка экологических энергоустановок на твердооксидных топливных элементах, работающих с высоким КПД и использующих различные виды топлива. Однако создание таких устройств требует комплексного решения многих исследовательских материаловедческих задач: поиск новых и модификация известных материалов электродов, электролитов, интерконнекторов. В этом ряду находится и проблема исследования процессов, протекающих на электродах электрохимических устройств. В связи с этим диссертационная работа В. А. Еремина, несомненно, является актуальной, поскольку в ней детально исследуются вопросы механизмов взаимодействия перспективных катодных материалов на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, где $Ln = Pr, Sm, Gd$) с кислородом газовой фазы. Актуальность работы подтверждается и тем, что она проводилась в рамках тематики ряда грантов Российского фонда фундаментальных исследований и Федеральной целевой программы 2012-2016 годов.

Диссертационная работа Еремина В. А. состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 173 страницах, включая 84 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 168 наименований. В диссертации обоснована актуальность тематики, формулируются основные цели и задачи работы. Отмечены научная новизна и практическая ценность результатов, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и описана структура диссертации. Обозначенная автором работы цель – выявление влияния процессов дефектообразования на поверхности и концентрации кислорода в оксидах на кинетику взаимодействия с кислородом – успешно достигнута; получены интересные результаты, отличающиеся научной новизной.

Для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы апробированные, высокоинформативные и точные методы определения фазового состава, структуры и свойств, реализованные на современном оборудовании: рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), метод импедансной спектроскопии. Наряду с этим был применён метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, с помощью которого получен основной материал

работы. Это, а также использование в ряде случаев комплекса методов, в частности, для определения элементного состава поверхности оксидов, разработка и успешное применение новых модельных подходов к обработке экспериментальных данных позволило автору получить новую, обоснованную и достоверную информацию для решения поставленных в работе задач по кинетике обмена кислорода оксидов и кинетике электродного процесса для электрода $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$. Таким образом, ценность подхода, развиваемого в диссертации В. А. Еремина, состоит в получении всесторонней и системной информации. Полученные результаты и разработанная автором методология исследования могут быть применены в практике конструирования электрохимических источников, а также для изучения свойств широкого круга оксидных материалов, что определяет значительную практическую ценность рецензируемой работы.

Из наиболее значимых и интересных результатов отмечу следующие. Выявлено, что концентрация вакансий кислорода влияет не только на величину скорости обмена, но и на соотношение скоростей элементарных стадий обмена кислорода – чем выше концентрация вакансий, тем больше скорость внедрения кислородного иона в кристаллическую решетку оксида по сравнению со скоростью стадии диссоциативной адсорбции кислорода. Показано, что сегрегация ионов Ba и лантанидов на поверхности оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) влияет не только на активность по отношению к обмену с кислородом газа, но и на скоростьопределяющую стадию обмена. Предложены критерии выбора физической модели процесса обмена кислорода и модель с учётом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода на поверхности оксида для описания механизма обмена кислорода. Это, с одной стороны, определило границы применимости распространённого за рубежом анализа обмена по двухстадийной схеме, а с другой, сняло имеющиеся в научной литературе противоречия по обмену кислорода $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Диссертантом показано, что лимитирующая стадия обмена кислорода этого оксида изменяется с температурой и давлением кислорода. Очень интересными и уникальными являются результаты по определению температурных зависимостей скорости обмена и коэффициента диффузии кислорода при одной степени нестехиометрии по кислороду в двойных перовскитах $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$).

На основании полученного нового, значимого и достоверного экспериментального материала проведен анализ химического состава и кислородной нестехиометрии оксидов, состояния их поверхности, применены новые модельные представления для анализа кинетических данных, предложен авторский подход к анализу данных по электродной реакции в симметричной электрохимической ячейке $\text{O}_2, \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} | \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9} | \text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}, \text{O}_2$ на основе данных по изотопному обмену. В целом содержание диссертационной работы является ценным вкладом в физическую химию сложных оксидных систем.

При чтении работы возникли следующие вопросы:

1) Исследования поверхности двойных перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) методом РФЭС проводятся в глубоком вакууме при комнатной температуре. Насколько полученные в этих условиях результаты правомерно применять для объяснения изотопного эксперимента, проведенного при значительно более высоких температурах и давлениях газа?

2) Для интерпретации поляризационного сопротивления электрода $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученного припеканием порошка к поверхности электролита на основе диоксида церия при 1000°C в течение 3-х часов соискатель использует данные по скорости обмена и диффузии кислорода, полученные на высокоплотных керамических образцах, спеченных при более высокой температуре. Не может ли это обстоятельство повлиять на выводы, сделанные автором?

3) Как проходила подготовка поверхности образцов перед проведением измерений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии? Было ли проведено травление аргоном для удаления примесных соединений с поверхности?

4) Почему для синтеза кобальтитоферрита бария-стронция был использован метод спрей-пиролиза? В чём достоинства и недостатки этого метода?

5) В тексте диссертации нет обоснования, почему линейный вид зависимости на рисунке 3.37(б) указывает на кнудсеновскую диффузию по газовой фазе?

В качестве замечаний можно высказать следующее:

1) Литературный обзор, несмотря на значительность приведенной в нем информации, мог бы быть короче за счет менее детального изложения содержания цитируемых в нем работ.

2) При общем хорошем оформлении работы имеются некоторые недостатки, например на рисунках 3.20 и 3.33 не обозначены температуры, которым соответствуют приведенные зависимости скорости обмена от давления кислорода. Также в автореферате сбита нумерация страниц.

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку представленной работы. В ней получены новые достоверные практически важные экспериментальные данные. Они тщательно обработаны, обсуждены и обобщены в виде таблиц и графиков. Выводы и заключения обоснованы.

Таким образом, диссертация Еремина В.А. является законченным научно-исследовательским трудом. Структура работы логична и отвечает характеру проведённых исследований. Результаты исследований могут найти приложение в учебной и технологической практике. Материал, выносимый на защиту, является актуальным, обладает научной новизной, достоверностью и практической значимостью. Рекомендации и выводы, сделанные в ней, не противоречат современным представлениям физической химии сложных оксидных соединений. Основные результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах из перечня ВАК, 5 тезисах докладов на научных конференциях различного уровня, защищены 2 патентами РФ. Содержание опубликованных работ и автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации. Полученные в диссертационной работе результаты

позволяют решить поставленные задачи и достичь заявленной цели исследования, тема диссертации соотнесена с рубрикой научной специальности.

Рассматриваемая работа «Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов» представляет собой завершённое исследование, которое соответствует требованиям, установленным в пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 28.08.2017), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Полагаю, что автор диссертации, Еремин Вадим Анатольевич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
лаборатории оксидных систем ФГБУН
Института химии твердого тела
Уральского отделения РАН

Красненко Татьяна Илларионовна

Почтовый адрес:
620990, г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91
тел. (343) 362-33-03
krasnenko@ihim.uran.ru

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:
Ученый секретарь Института химии
твердого тела УрО РАН,
доктор химических наук

Денисова Т.А.

19.01.2018