

ОТЗЫВ

официального оппонента Пийр Ирины Вадимовны 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»

Актуальность темы диссертационной работы

Перовскитоподобные сложные оксиды, содержащие щелочноземельные, редкоземельные и 3d-элементы, обладающие смешанной электронно-дырочной и кислород-ионной проводимостью в настоящий период активно исследуются для обоснования использования их в качестве электродных материалов для электрохимических устройств и оксидных топливных элементов. Большое внимание привлекают кобальтиты – бария-празеоидима, бария-самария, бария-гадолия с эквимольным содержанием щелочного и редкоземельного элемента, а также кобальтито-ферриты бария-стронция в плане исследования их дефектной структуры, микроструктуры, способов получения, что проявляется в значительном количестве публикаций и отражает актуальность темы диссертации в выборе объектов исследования. В то же время, реальные процессы обмена между различными формами кислорода в кристаллической решетке, адсорбционном слое на поверхности и кислородом газовой фазы и, соответственно, механизм электродных процессов с участием этих соединений остаются недостаточно исследованными. Целью диссертационного исследования являлось выявление влияния процессов дефектообразования на поверхности и концентрации кислорода в оксидах на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных элементов на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы. Тема диссертационного исследования по цели и поставленным задачам тесно связана с планом исследований института и, несомненно, актуальна, что подтверждается частичной финансовой поддержкой работы грантами Российского научного фонда, Российского фонда фундаментальных исследований, Федеральной целевой программы.

Научная новизна и научная значимость результатов

Прямым методом на основании эксперимента по изотопному обмену кислорода сложных оксидов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$) с газовой фазой установлены скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидными материалами. В работе впервые выявлено, как концентрации вакансий кислорода влияют на скорости межфазного обмена и на соотношение скоростей отдельных стадий процесса. Впервые выявлено влияние сегрегации катионов бария и редкоземельного иона на поверхности сложного оксида на соотношение

скоростей стадий диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. Предложена модель для описания процесса обмена кислорода через элементарные реакции с учётом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода в адсорбционном слое оксида (подтверждена на примере $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ при $T > 600$ °C). Установлено преимущественное влияние подвижности вакансий кислорода по сравнению с их концентрацией на коэффициент диффузии сложных оксидов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ ($Ln = Pr, Sm, Gd$). Впервые с привлечением данных импедансной спектроскопии и изотопного обмена (ИО-УГФ) установлен механизм электродного процесса, включающий три стадии (обмен кислорода с поверхностью, диффузия кислорода в объеме, кнудсеновская диффузия кислорода по газовой фазе). Важным практическим результатом является обоснование возможности целенаправленно влиять на самую медленную стадию электродного процесса, повышать электрохимическую активность электрода и, соответственно, производительность ЭХУ в результате выявления скоростьопределяющей стадии электродного процесса. Полученные результаты и сделанные выводы безусловно новы, теоретически и практически значимы, соответствуют поставленным целям и задачам. В диссертационной работе представлен обширный обзор литературы (Глава 1), в котором детально представлены известные сведения об объектах исследования (кобальтитах, кобальтито-ферритах щелочных и редкоземельных элементов) и близких им по электрическому поведению манганитах; изложены теоретические основы метода изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (ИО-УГФ), дан обзор разновидностей метода изотопного обмена и используемых моделей для анализа механизма обмена кислорода, рассмотрены критерии их выбора.

Для аттестации исследуемых сложных оксидов (фазового и элементного составов) использован необходимый для этого комплекс физических методов и соответствующего им современного оборудования (Глава 2). Это рентгеновский дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, спектрометры Optima 4300 DV (метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой) и XRF-1800 (рентгенофлуоресцентный спектральный анализ). Исследование микроструктуры поверхности и поперечных шлифов материалов проведено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе MIRA 3 LMU. Элементный состав поверхности изучен с помощью микроскопа JSM-5900LV с волнодисперсионным микроанализатором INCA Wave 500 (метод рентгеноспектрального микроанализа). Состав «приповерхностного» слоя оксидов исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометрический комплекс, на базе вакуумной системы Multiprob Compact с энергоанализатором EA-125). Кинетику обмена кислорода оксидов исследовали методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы на уникальной научной установке «Изотопный обмен» с использованием квадрупольного масс-спектрометра Agilent 5973N. Поляризационное сопротивление электродов из кобальтита бария-самария

определено методом спектроскопии электрохимического импеданса симметричной электрохимической ячейки с церий-самариевым электролитом с использованием импедансметров Z-500PRO и VersaSTAT 4. Полученные спектры импеданса обработаны с помощью программного обеспечения Zview и EIS Spectrum Analyser. Использование оборудования от ведущих фирм, современного программного сопровождения, статистическая обработка результатов эксперимента обеспечивает достоверность и надежность полученных соискателем данных и объективную оценку погрешностей.

Физические модели и математический аппарат, используемый в работе для описания кинетики обмена кислорода в системе «газ – оксид», в основе которых заложены кинетические уравнения для расчета скорости межфазного обмена, общей скорости обмена, скоростей обмена разных типов, диффузии кислорода в объеме, соответствуют традиционному подходу, имеющему широкое обоснование в научной литературе. Применение автором метода изотопного обмена кислорода (ИО-УГФ), анализ современных модельных представлений и выбор статистической модели, предполагающей две стадии обмена в каждом адсорбционном центре, учет взаимосвязи стадий со скоростями трех типов обмена и параметром неоднородности поверхности позволили соискателю определить скоростьопределяющие стадии для всех типов исследуемых систем в разных условиях. Все это позволило соискателю прийти к логичным заключениям, сформулировать достоверные и обоснованные научные положения и выводы. Для описания кинетики обмена в случае кобальтито-феррита бария-стронция при $T > 600$ °С, автором предложена оригинальная модель описания обмена кислорода через элементарную реакцию с учетом стадии диссоциации двухатомного комплекса кислорода в адсорбционном слое оксида. В работе представлено убедительное экспериментальное подтверждение методами ИО-УГФ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) сегрегации атомов разного типа на поверхности $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$), определяющей кинетику обмена. Значимым этапом исследования является изучение механизма электродного процесса симметричной ячейки с помощью двух методов: электрохимического импеданса и изотопного обмена. В результате соискателем выделено три стадии обмена для электрода $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и убедительно показано присутствие кнудсеновской диффузии кислорода по газовой фазе. С моей точки зрения, также, важным является экспериментально установленный и не отраженный в выводах факт обменоспособности всех атомов кислорода решетки для всех исследованных соединений со структурой типа двойного перовскита, что позволяет предположить участие всех атомов в диффузии кислорода в данной решетке, несмотря на различия в межатомных расстояниях катион – кислород (стр.66, рис.1.27).

Диссертационная работа внутренне едина, традиционно состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Материал работы изложен на 173 страницах, включая 84 рисунка,

14 таблиц и список литературы из 168 наименований; полно представлен в виде публикаций (5 статей) в высокорейтинговых периодических изданиях (Solid State Ionics, Dalton Transaction) и изданиях, рекомендованных ВАК (Электрохимия), широко апробирован на международных и всероссийских конференциях, защищен 2 патентами. Содержание работы и автореферата изложены ясно и профессионально. Следует отметить хорошее оформление работы. Автореферат отражает содержание диссертации.

При ознакомлении с работой появились некоторые вопросы и замечания, которые, однако, не умаляют достоинств работы и не ставят под сомнение выводы:

1. В работе при обсуждении используются понятия «поверхностный слой», «приповерхностный слой», ««внешний» слой поверхности», «адсорбционный слой». Было бы полезно кроме рисунка (стр.107) уточнить понятия и оценить величину «слоев». Особенно это касается отшлифованных с 2 мм до 0,8 мм образцов, подготовленных к эксперименту по изотопному обмену (стр.88). Какой слой участвует в обмене?
2. Явление сегрегации соискатель связывает с методом синтеза, микроструктурой сложных оксидов. Может ли этот процесс определяться деградацией поверхности? Меняются ли величины слоев в зависимости от условий хранения (в частности, от среды)?
3. Как готовили образцы для РФЭС, учитывая глубину проникновения фотоэлектронов 7 и 10 нм? Сколько элементарных ячеек в этом слое?
4. Для очистки поверхности в эксперименте по изотопному обмену образцы предварительно прокаливали в атмосфере чистого кислорода при 800 °С. Следует более подробно обосновать эту операцию. Разложение карбоната бария (на воздухе) происходит при $T > 1300$ °С, гидроксида бария – при $T > 1000$ °С. Кроме того, может происходить доокисление Co^{+2} , которого, судя по рис.1.20 и 1.21, около 50 % при 600°С и 20–30 % при 800 °С, в результате чего явно уменьшится количество вакансий, кроме того, празеодим может частично окислиться до 4+.
5. В работе парциальное давление кислорода представлено в следующих единицах: атм (стр. 78), кПа (стр. 135), Торр (стр. 123), Бар (стр. 121). Так, обменные процессы для $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ изучались при давлении кислорода 0.13–1.47 кПа (стр. 110), а для $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ при 1–50 Торр (стр. 123). На некоторых рисунках (рис. 3.21) единицы измерений pO_2 не указаны (для $lg pO_2$ не очень соответствуют, если pO_2 в Торр).
6. Какая плотность соединений указана в таблице 3.2 (стр. 101), рентгенографическая или пикнометрическая?
7. Не вполне понятно, для чего получали металлический Со при синтезе феррито-кобальтита бария-стронция (стр. 87).

8. При обсуждении результатов исследования симметричной ячейки с электродами $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-8}$ методом спектроскопии электрохимического импеданса было бы полезно сравнить их с литературными данными.

Заключение

Рассматривая диссертацию Еремина Вадима Анатольевича в целом, следует отметить, что её содержание полностью соответствует паспорту заявляемой специальности (02.00.04 – «Физическая химия»). Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надёжны и достоверны. Соискателем решена важная научная задача, актуальная для определения механизма взаимодействия сложного оксида с газовой фазой: выявлено соответствие скоростей реакций изотопного перераспределения между формами кислорода в газовой фазе и адсорбционном слое оксида и между формами кислорода в адсорбционном слое и объёме скоростям отдельных элементарных стадий обмена; научно обоснованы критерии выбора физической модели процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидами, базирующиеся на информации о скоростях изотопного перераспределения. По актуальности, научной новизне, научной и практической значимости, объёму экспериментальной работы, диссертация Еремина В.А. удовлетворяет требованиям 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), а автор работы, Еремин Вадим Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

16.01.2018

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
лаборатории керамического материаловедения
Института химии Коми НЦ УрО РАН,
доктор химических наук, доцент

Почтовый адрес:
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
piyr-iv@chemi.komisc.ru
тел. (821) 221-99-21



Ирина
Пийр Ирина Вадимовна

Подпись <i>Ирина В.В.</i> заверяю
Заведующая канцелярией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
«16» 10 2018 г.