

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Колчиной Л.М. представляет собой комплексное исследование высокотемпературных физико-химических свойств купратов редко-земельных элементов (РЗЭ). Потенциально такие соединения могут применяться в качестве электродных материалов, а именно перспективным представляется их использование в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в интервале средних температур 500-800°C. На данный момент изучено достаточно большое количество оксидных материалов со структурой перовскита (такие как манганиты, кобальтиты и ферриты РЗЭ) и производными от нее, тем не менее, исследованные материалы не в полной мере соответствуют требованиям, предъявляемым к катодам среднетемпературных ТОТЭ. В связи с этим диссертационная работа Колчиной Л.М., направленная на установление взаимосвязи между химическим составом, типом кристаллической структуры и высокотемпературными физико-химическими свойствами сложных оксидов меди для определения возможности их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ, несомненно, является **актуальной**.

Объектами исследования диссертационной работы Колчиной Л.М. являлись однофазные образцы купратов РЗЭ со слоистой структурой (структурный тип Т' - составы  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  и  $\text{Pr}_2$ .



$x\text{La}_x\text{CuO}_4$ ,  $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ ; структурный тип T - составы  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ,  $x = 0.2; 0.4$ ), с каркасной анион-дефицитной структурой перовскита (структурный тип 415 - состав  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13-\delta}$ ) и со слоистой анион-дефицитной структурой перовскита (структурный тип 336 - составы  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ ;  $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ;  $\text{Pr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ;  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ,  $x = 0.375; 0.75$ ).

**Научная новизна работы** определяется следующими основными результатами исследования:

- впервые изучены высокотемпературные физико-химические свойства купратов РЗЭ, относящихся к различным структурным типам: T', T, 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.

Комплексный подход и использование взаимодополняющих современных методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для создания высокоэффективных катодов среднетемпературных ТОТЭ, что подтверждает **практическую значимость** работы. Помимо этого диссертация может представлять интерес для многих исследовательских центров в России, занимающихся разработкой электрохимических генераторов на основе ТОТЭ, в том числе для Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института



физики твердого тела РАН, Российского научного центра «Курчатовский институт» и др.

Диссертационная работа Колчиной Л.М. изложена на 134 страницах машинописного текста, иллюстрирована 55 рисунками и 6 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 169 наименований. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация написана хорошим русским языком и аккуратно оформлена.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также личный вклад автора.

В **первой главе** диссертационной работы представлены физико-химические основы и принцип работы электрохимических генераторов энергии на основе ТОТЭ, сформулированы основные требования для функциональных материалов, используемых при создании ТОТЭ. Также рассмотрены известные функциональные компоненты ТОТЭ: твердые электролиты, анодные и катодные материалы, проведен сравнительный анализ их функциональных свойств. При этом значительное внимание уделено критическому анализу катодов ТОТЭ с точки зрения перспектив их использования в области средних рабочих температур ТОТЭ. Следует отметить, что анализируя большой массив литературных данных по электрофизическим свойствам сложных купратов, автор смогла выделить четыре группы соединений близких структурных типов определивших направление всей работы. Этот выбор предопределил получение путем гетеровалентного замещения катионов большого набора новых фаз, на основании кристаллохимического и физико-химического исследования которых определены составы перспективных катодных материалов для ТОТЭ.

Во **второй главе** работы приведено описание методик синтеза исследуемых материалов, инструментальных методов их исследования, а



также методики подготовки образцов. В работе использован комплекс современных физико-химических методов анализа, направленных на изучение структурных, высокотемпературных термических и электрохимических свойств.

Научные результаты проведенного исследования и их обсуждение изложены в **третьей главе** диссертации. В качестве наиболее значимых результатов можно выделить следующее:

- установлено влияние химического состава и кристаллической структуры сложных оксидов на основе купратов РЗЭ на их область кислородной нестехиометрии, термическое расширение, устойчивость и электропроводность;
- показано, что все исследованные многокомпонентные купраты являются устойчивыми в температурном интервале 100-950 °С на воздухе;
- установлено, что требованиям термомеханической совместимости с твердым электролитом  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  удовлетворяют составы  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.05; 0.10; 0.15$ ),  $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.2; 0.3$ ),  $\text{La}_{1.8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $x = 0.2; 0.4$ ),  $\text{Ln}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  и  $\text{Nd}$ ),  $\text{Pr}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ;
- показано, что проводимость исследованных сложных оксидов варьируется от  $7 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  до  $280 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  в температурном интервале 600-800 °С на воздухе, что является допустимыми значениями для их использования в качестве катодных материалов ТОТЭ
- среди исследованных соединений составы  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  и  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  обладают наименьшими величинами удельного поляризационного сопротивления  $-0.39 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $0.20 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при 750°С, соответственно;
- продемонстрирована возможность использования  $\text{Pr}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$  и  $\text{Pr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  в качестве катодных материалов ТОТЭ.

В работе содержится решение задачи по установлению взаимосвязи между химическим составом, типом кристаллической структуры и высокотемпературными физико-химическими свойствами сложных оксидов



меди, а также демонстрируется возможность их применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов.

В своей работе автор, и это особенно ценно, вышла за традиционные рамки химии твердого тела в область неорганического материаловедения и выполнила успешное исследование влияния на возможное практическое использование материалов таких факторов, как коэффициенты термического расширения фаз, их совместимость с существующими твердыми электролитами, микроструктуры электродов.

В заключение работы проводится обобщение полученных результатов и делаются **выводы**, отображающие суть проделанной работы и наиболее значимые результаты.

При ознакомлении с текстом работы возникли некоторые **замечания и вопросы**, требующие уточнения: .

1. Приведенные на стр. 83 энергии активации для  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  и Ce-замещенных купратов с учетом ошибки измерения имеют практически одни и те же значения.
2. Вызывает сомнение утверждение на стр.73 «увеличение КТР, возможно, является следствием химического расширения, связанного с потерей кислорода.... При этом происходит увеличение ионного радиуса меди за счет частичного восстановления  $\text{Cu}^{3+}$  до  $\text{Cu}^{2+}$ ». Изменение размера образца за счет потери атомов кислорода не может быть компенсировано увеличением ионного радиуса меди при ее восстановлении.
3. Поскольку в работе рассмотрены фазы дефектные по кислороду, а катионный состав содержит элементы, склонные к перемене степени окисления – медь и редкоземельные элементы – следовало использовать методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.



Это позволило бы получить информацию о валентном состоянии всех катионов.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают высокую оценку работы, которая сложилась на основании знакомства с текстом диссертации и научными публикациями автора. Диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и обладают практической значимостью.

Результаты диссертационной работы Колчиной Л.М. опубликованы в 4 статьях в рецензируемых международных изданиях и 17 тезисах докладов на российских и международных конференциях, что подтверждает успешную апробацию работы. Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы.

По итогам рассмотрения диссертационной работы можно заключить, что диссертация Колчиной Л.М. «Синтез и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов – перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов», характеризуется актуальностью и достоверностью полученных результатов, обладает научной и практической значимостью. По своему содержанию диссертация полностью 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), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а также паспортам специальностей 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела по формуле и области исследования, а ее автор - Колчина Людмила Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям:



02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент

Профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов наноразмерных и композиционных материалов имени Большакова К.А

Фомичев Валерий Вячеславович, доктор химических наук (специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»)

«05» июня 2017 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет»

Почтовый адрес: 119571 Россия, Москва, пр-т Вернадского д. 86

Рабочий телефон: +7 (495) 2460555

Электронная почта: [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

Подпись оппонента заверяю

Ученый секретарь МИРЭА

Милованова Н.В.





### Сведения об официальном оппоненте

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.

Фамилия, имя, отчество	Фомичев Валерий Вячеславович
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена кандидатская)	Доктор химических наук □ 02.00.01 – «Неорганическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86, <a href="http://www.mirea.ru/">http://www.mirea.ru/</a> , <a href="mailto:fomichev@mirea.ru">fomichev@mirea.ru</a>
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет»
Должность	Профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов наноразмерных и композиционных материалов имени Большакова К.А
Публикации по специальностям 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 02.00.21 – «Химия твердого тела» по химическим наукам □ (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1. Богуславский Л.И., Буслаева Т.М., Фомичев В.В., Копылова Е.В., Каплун А.П., Попенко В.И. Журн. физич. химии. 2015. Т. 89, №2. С. 276 – 280., Синтез наночастиц BaSO <sub>4</sub> в системе вода – тетрагидрофуран	



2. Chernysheva M.V., Buslaeva T.M., Pakkanen T., Fomichev V.V., Kopylova E.V.

Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, №7-8. С 60-65, Synthesis of catalytic systems based on nanocomposites containing palladium and hydroxycarbonates of rare-earth elements.

3. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е.,

Тонкие химические технологии, 2015, 10, №1, с. 76-82, Получение наноразмерных пентоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения.

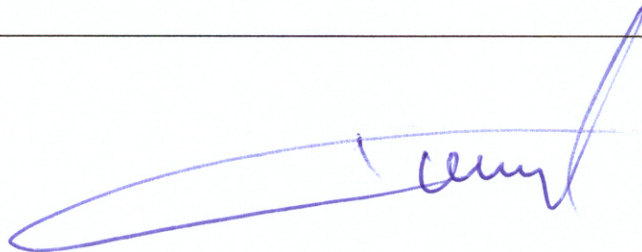
4. Buslaeva T.M., Kopylova E.V., Popenko V.I., Potapova A.M., Fomichev V.V.,

Тонкие химические технологии, 2016, 11, №1, 23-28, Cerium III carbonate hydroxide nanoparticles encrusted by metallic palladium/ Synthesis and investigation.

5. Коновалов И.А., Маврин Б.Н., Прокудина Н.А.З, Фомичев В.В.,

Известия академии наук. Серия Химическая №: 12, 2016, С 2795- 2800, Синтез наноразмерного диоксида титана методом осаждения сверхкритическим антирастворителем (SAS) /.

Официальный оппонент



д.х.н. Фомичев В.В.

Верно



МП

« 5 » июня 2017 г.