

**ОТЗЫВ**  
**официального оппонента на диссертационную работу**  
**Лесничёвой Алёны Сергеевны «Фазовые равновесия и протонный**  
**перенос в акцепторно-допированных скандатах лантана»,**  
**представленную на соискание ученой степени кандидата химических**  
**наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела**

**Актуальность** темы диссертационной работы Лесничёвой А.С. определяется необходимостью создания эффективных керамических твердых электролитов, обладающих высокой протонной проводимостью, для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Замена традиционных кислород-проводящих электролитов на протон-проводящие позволит перейти в среднетемпературную область функционирования ТОТЭ благодаря более высокой подвижности протонных носителей заряда и меньшей величине активационного барьера.

**Цель работы** состояла в установлении закономерностей состав-структура-транспортные свойства в протонпроводящих твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), а также оптимизации условий формирования керамических материалов на их основе для создания твердоэлектролитных мембран протонно-керамических электрохимических устройств. Для ее достижения был использован комплексный подход, связанный с решением взаимодополняющих задач, направленных на изучение влияния химической природы и концентрации допанта на фазовый состав, микроструктуру, транспортные свойства керамических материалов системы  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ , а также исследование влияния внешних параметров среды (температура, парциальное давление кислорода и паров воды) на транспортные свойства керамических материалов. Вместе с тем важным практическим аспектом работы явилось создание тонкостенных керамических образцов на основе  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ , которые послужили основой для изготовления трубчатого протонно-керамического топливного элемента.

**Научная новизна** работы определяется следующими основными результатами исследования, которые выносятся на защиту:

1. Впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и установлено влияние химической природы и концентрации допанта на микроструктурные параметры керамических материалов.
2. Впервые показано, что характеристики протонного переноса для твердых растворов  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) определяются разницей электроотрицательностей между La и атомом допанта.
3. Впервые в материалах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  при  $x \geq 0.25$  экспериментально установлено существование полиморфной модификации с пространственной группой *Imma*. В  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05-0.20$ ), кристаллизующихся в пространственной группе *Pnma*, впервые выявлено существенное отличие транспортных свойств для  $x = 0.05, 0.10$  и  $x = 0.15, 0.20$  из-за ассоциации кислородных вакансий с атомами стронция в последних.
4. В ряду составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + \text{MeO}_x$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) впервые показано, что добавки оксидов никеля и кобальта способствуют воспроизводимому получению газоплотных тонкостенных керамических изделий трубчатой геометрии методом горячего шликерного литья под давлением.

Комплексный подход и использование современных взаимодополняющих методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**, а сформулированные выводы - **обоснованными**. Немаловажную роль в успешном проведении экспериментальных исследований сыграл тщательный анализ большого объема литературного материала, проведенный автором как в обзоре литературы, так и при обсуждении собственных результатов. Благодаря критическому анализу предыдущих исследований, автором обоснована **цель** исследования и сформулированы **задачи** для ее достижения.

**Практическая значимость** работы не вызывает сомнений и определяется востребованностью полученных результатов при создании газоплотных протонно-керамических твердоэлектролитных мембран,

обладающих максимальными электротранспортными характеристиками, для высокотемпературных электрохимических устройств различного назначения.

Результаты, полученные в работе, могут быть рекомендованы к использованию в Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институте физики твердого тела РАН, Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Московском энергетическом институте (ТУ), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, а также в организациях, разрабатывающих высокотемпературные электрохимические устройства на основе керамических оксидных материалов.

Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых международных научных изданиях и апробированы на российских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 147 страницах машинописного текста, иллюстрирована 57 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 138 наименований. Работа состоит из введения, четырех глав (обзор литературы и 3 экспериментальные главы), заключения и списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, определены объекты исследования, указаны научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость и сформулированы основные результаты и положения, выносимые на защиту, апробация работы, а также личный вклад автора.

**Первая глава** диссертационной работы посвящена обзору литературы, в котором рассмотрена классификация протонпроводящих оксидов, механизмы протонной проводимости и их связь со структурными дефектами,

а также свойства протонпроводящих оксидов со структурой перовскита. По окончании обзора литературы сформулирована цель и задачи работы.

Во **второй главе** описаны методики синтеза объектов исследования и экспериментальные методы изучения их свойств.

В **третьей главе** представлены экспериментальные результаты по изучению фазовых равновесий в твердых растворах  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), а также влиянию природы и концентрации допанта на физико-химические и транспортные свойства керамических материалов на основе скандата лантана. Основной целью данной части работы являлось определение оптимального состава твердого электролита для протонно-керамических топливных элементов.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния природы и концентрации спекающих добавок на процесс спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость керамических материалов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z \text{ мас. \% Me}_y\text{O}_z$  ( $z=0 \div 1$ ;  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ), а также формированию единичных протонно-керамических топливных ячеек с использованием оптимального состава твердого электролита и исследованию их электрохимических характеристик.

Среди **полученных результатов** наиболее значимыми являются следующие:

1. Уточнение границ области существования твердых растворов в системе  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), а также установление влияния природы допанта на спекаемость и плотность получаемой керамики.
2. Определение закономерности подвижности протонов и изменения их концентрации для оксидных материалов  $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Показано, что в ряду допантов  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  происходит увеличение подвижности протонов и уменьшение их концентрации. Вместе с тем установлено, что в области рабочих температур протонно-керамических электрохимических устройств состав  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$  демонстрирует наибольшую протонную проводимость.

3. Определение влияния влажности и температуры на изменение кристаллической структуры и протонной проводимости в ряду твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $x=0.05-0.20$ ).

4. Изучение влияния природы спекающих добавок  $\text{Me}_y\text{O}_z$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) на возможность получения газоплотной керамики на основе твердого раствора  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ . Установлено, что спекающие добавки оксидов никеля и кобальта способствуют воспроизводимому получению газоплотных керамических изделий трубчатой формы промышленным методом горячего шликерного литья под давлением. Определено, что добавка 0.5 мас.% оксида кобальта позволяет получать газоплотную керамику с максимальной электропроводностью, при этом обнаружено частичное растворение кобальта в подрешетке скандия, которое приводит к снижению концентрации протонов и протонной проводимости керамических образцов по сравнению с керамикой без спекающих добавок.

5. Создание единичного трубчатого топливного элемента на основе разработанных материалов и оценка его электрохимических характеристик.

В заключение работы автор делает **выводы** на основе полученных экспериментальных результатов, демонстрируя умение систематизировать и обобщать материал.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В экспериментальной части при обсуждении разложения импедансного спектра на объемную и зернограничную составляющие (стр. 48, п. 2.12) следует пояснить, что имел в виду автор, говоря, что «...при температурах выше  $450^\circ\text{C}$  спектры импеданса сдвигаются в область высоких частот...». Импедансный спектр сам по себе представляет зависимость действительной и мнимой составляющей комплексного сопротивления от круговой частоты, в связи с этим не ясно, о каком сдвиге идет речь.

2. При описании методики тестирования топливных ячеек (стр. 58, п. 2.17) следовало бы уточнить скорости потоков подачи реагентов.



3. На изображении микроструктуры поверхности образцов серии LSCx (рис. 3.4, стр. 63) следовало бы указать расположение областей определения элементного состава, данные по которым представлены в таблице 3.1.
4. Проводили ли анализ температуры эвтектики в бинарных системах  $\text{Me}_y\text{O}_z\text{-La}_2\text{O}_3$  или  $\text{Me}_y\text{O}_z\text{-Sc}_2\text{O}_3$  в зависимости от природы спекающей добавки  $\text{Me}_y\text{O}_z$  ( $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) с целью последующей минимизации температуры формирования газоплотной керамики?
5. Чем можно объяснить тот факт, что менее плотные образцы LSS10 обладают более высокой проводимостью (рис. 4.5, стр. 116)?
6. При обсуждении микроструктуры образца единичного топливного элемента (стр. 127) указывается, что «...на шлифах поперечного сечения отсутствуют признаки химического взаимодействия между материалами электролита и электродов». Проводили ли фазовый анализ смесей порошков электродного и электролитного материалов после термообработки в условиях припекания электродного слоя для подтверждения этого утверждения?
7. Почему, вопреки общепринятым стандартам, на вольтамперной характеристике топливной ячейки (рис. 4.15, стр. 128) указаны отрицательные значения напряжения? Каким образом осуществлялась коммутация измерительных электродов электрохимического оборудования с топливной ячейкой? Почему наряду с методом прерывания тока для оценки вкладов омических и поляризационных потерь в общее сопротивление топливной ячейки не использовали метод импедансной спектроскопии?
8. Согласно данным расчета парциальных проводимостей и чисел переноса было показано, что электролитные материалы на основе скандата лантана в интервале температур 700-800°C обладают достаточно высоким вкладом электронной проводимости *p*-типа. Почему ее наличие не приводило к заметному снижению напряжения разомкнутой цепи топливной ячейки, величина которого была сопоставима с напряжением разомкнутой цепи для случая использования традиционных кислород-проводящих электролитов, где доля электронной проводимости составляет менее 1%?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, выполненного на высоком научном уровне. Диссертация отвечает требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор - Лесничёва А.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:  
кандидат химических наук,  
зав. отделом функциональных материалов для твердотельных устройств  
Федерального исследовательского центра проблем химической физики и  
медицинской химии РАН

  
Лысков Николай Викторович

07.02.2023

Контактные данные:

тел.: +7 (496) 522-16-14, e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.21 – химия твердого тела

Адрес места работы:

142432, Московская область, город Черноголовка, проспект академика  
Семенова, 1, ФИЦ ПХФ и МХ


Тел.: +7 (496) 522-16-14; e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Согласен на обработку персональных данных.

  
Лысков Николай Викторович

Подпись Н.В. Лыскова заверяю.  
Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
доктор химических наук



  
Б.Л. Психа