

Отзыв

на автореферат диссертации Плеханова Максима Сергеевича
**«Структура и физико-химические свойства твердых растворов и композитов
на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ и переходных металлов»,**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 - химия твердого тела.

Одним из перспективных направлений развития водородной энергетики является разработка твердооксидных топливных элементов и электролизеров на основе оксидов с протонной проводимостью. В последнее время значительное внимание в качестве протонного электролита привлекают оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, которые не только обладают высокой протонной проводимостью в среднетемпературном диапазоне (400–700 °C), но в отличие от широко известных протонпроводящих оксидов на основе BaCeO_3 – BaZrO_3 демонстрируют высокую химическую стойкость по отношению к CO_2 -, H_2O -, CH_4 -содержащим атмосферам. Важным компонентом электрохимических устройств являются электроды, материал которых должен обладать как ионной, так и электронной проводимостью. Диссертация Плеханова М.С. посвящена изучению твердых растворов и композитов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ и переходных металлов в свете их возможного использования в качестве электродных материалов электрохимических устройств на основе протонпроводящей керамики. Тема исследования является актуальной как с научной, так и с прикладной точек зрения, поскольку предполагает создание новых практически важных материалов и установление фундаментальных взаимосвязей между их составом, структурой и физико-химическими свойствами. Важность выполненных исследований подтверждается их финансовой поддержкой Российским научным фондом и стипендиями Президента и Правительства РФ.

Несмотря на очевидную перспективность твердых растворов и композитов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в качестве электродных материалов с протонной проводимостью, анализ литературы показывает, что эти объекты малоизучены. На фоне небольшого количества публикаций по данным материалам легко видеть, что все результаты, полученные в настоящей работе, являются новыми. Работа выполнена с применением современных высокотехнологичных методов исследований, экспериментальные данные обрабатывались с использованием лицензионного программного обеспечения, что дает основание считать полученные результаты достоверными.

В работе получен ряд результатов, важных с научной и практической точек зрения.

- Установлено существование твердых растворов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ для $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$. Определен предел растворимости кобальта, составляющий $x \leq 0,11$.
- Показано, что увеличение содержания переходных металлов в $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ приводит к уменьшению ионной проводимости.
- Экспериментально определены позиции локализации протонов в $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$.
- Установлено, что гидратация оксидов $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ приводит к повышению степени орторомбических искажений.
- Предложен состав композитных электродов на основе $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{3\pm\delta}$, обладающих низким поляризационным сопротивлением (0,039 - 0,055 Ом*см² в случае анодов и 0,005 - 0,013 Ом*см² в случае катодов) при 800 °C. Характеристики топливного элемента с такими электродами в основном лимитируются омическим вкладом электролита.

Результаты работы представлены в докладах на российских и международных научных конференциях, опубликованы в рецензируемых научных журналах.

При ознакомлении с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. Стр. 3: «Общая проводимость возрастает с увеличением концентрации допантов в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$, где Me – Fe, Co». Судя по Рис. 6 (в), утверждение справедливо только при $p\text{O}_2 > 10^{-4}$ атм.
2. Почему содержание кислорода в формулах исследуемых оксидов записывается как $3\pm\delta$? Какие есть основания считать, что содержание кислорода может быть больше 3?
3. Стр. 13: «С увеличением содержания переходных металлов разница между энергиями активации в сухой и влажной атмосфере уменьшается, особенно для образцов, содержащих Fe, что указывает на снижение доли протонной проводимости». Справедливость данного высказывания трудно оценить, поскольку в автореферате не приведено ни одного значения энергии активации проводимости.
4. Стр. 13: «Для исследуемых материалов на рис. 6 (в) можно видеть четкое изменение наклона от 1/4 до 1/6 при увеличении концентрации примеси от $x = 0,05$ до 0,1. Таким образом выдвинуто предположение, что в пределах этого диапазона содержания допанта преобладающий тип разупорядочения меняется с ионного на электронный». Данное утверждение кажется поверхностным. Автору следует объяснить какую продуктивную информацию он хотел донести этим высказыванием. Тем более, что автор придает данной находке большое значение, отмечая ее в разделах «Научная новизна» и «Основные результаты и выводы».
5. Стр. 15: «Введение 10 мол.% Co в керамический компонент композитных электродов увеличивает удельную мощность до $35,5 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ (т.е. увеличивает производительность в 253 раза)». Каков механизм столь сильного влияния кобальта?
6. Чем определялся выбор содержания стронция в оксидных фазах $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3\pm\delta}$ при создании композитов и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ при создании твердых растворов?
7. Стр. 21, раздел «Основные результаты и выводы»: «Определены оптимальные условия синтеза композитов Ni-LSS5 для использования в качестве коллекторного слоя несущего анода ПКТЭ». В главе 3 говорится о том, что по величине удельного сопротивления образцы соответствуют требованиям, предъявляемым к несущему аноду. Почему в выводах назначение материалов ограничивается использованием в качестве коллекторного слоя?

Указанные вопросы не снижают ценности полученных результатов и не влияют на общую оценку работы, которая представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на хорошем научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15 - химия твердого тела и удовлетворяет требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Плеханов М.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - химия твердого тела.

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
лаборатории оксидных систем
ФГБУН Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)



Патракеев Михаил Валентинович
26.01.2022

620990 г. Екатеринбург
ул. Первомайская, 91
тел. +7 (343) 3623164
patrakevich@ihim.uran.ru

Подпись Патракеева М.В. заверяю.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
кандидат химических наук



 Богданова Екатерина Анатольевна