

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «Челябинский

государственный университет» доктор

физико-математических наук, профессор

Бычков Игорь Валерьевич



2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе 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 диссертационного исследования

В настоящее время активно ведутся разработки в области среднетемпературных (500-700 °С) электрохимических устройств с протонно-керамическими электролитами (ПКТЭ). Одной из важных задач при создании ПКТЭ является поиск оптимального состава электролитного материала с высокой ионной проводимостью, а также термически и химически стабильного в окислительных и восстановительных условиях.

Перспективными кандидатами на роль электролитных материалов для ПКТЭ могут выступать акцепторно-допированные соединения на основе LaScO_3 . Они привлекают внимание высокой протонной проводимостью в среднетемпературном диапазоне, структурной устойчивостью в широком диапазоне температур, а также химической стабильностью в CO_2 -, H_2O -, CH_4 -содержащих атмосферах. Однако имеющиеся в литературе данные, касающиеся исследования влияния акцепторного допирования материалов на основе LaScO_3 на кристаллическую и дефектную структуру, а также транспортные свойства, немногочисленны.

В связи с этим диссертационное исследование, посвященное систематическому и всестороннему изучению влияния внутренних (катионный состав, кристаллическая структура, микроструктура) и внешних (температура, состав газовой атмосферы) факторов на транспортные и физико-химические

свойства акцепторно-допированных материалов на основе LaScO_3 , является актуальным.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) с использованием данных рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, установлено влияние химической природы и концентрации допанта на микроструктурные параметры керамических материалов. Для твердых растворов систем $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) показано, что характеристики протонного переноса определяются разницей электроотрицательностей между La и атомом допанта. В материалах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ при концентрации допанта $x \geq 0.25$ впервые экспериментально установлено существование полиморфной модификации с пространственной группой *Imma*. В ряду твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-0.20$), кристаллизующихся в пространственной группе *Pnma*, выявлено существенное отличие транспортных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05$ и 0.10) и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.15$ и 0.20) из-за ассоциации кислородных вакансий с атомами стронция. Показано влияние сверхстехиометрических добавок оксидов переходных металлов на фазовый и химический состав, микроструктуру, термодинамику гидратации, а также ионную проводимость керамических материалов на основе скандата лантана.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 138 источников. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста и содержит 15 таблиц и 57 рисунков.

Во **введении** отражена актуальность темы диссертационной работы, указаны цель и задачи исследования, описаны научная новизна, методология и методы исследования, определена теоретическая и практическая значимость результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора и об апробации результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы по известным протонпроводящим материалам со структурой перовскита, где рассмотрено влияние катионного состава и кристаллической структуры на протонную проводимость. Особое внимание уделено обобщению данных о влиянии природы и концентрации допанта на транспортные свойства акцепторно-допированных материалов на основе скандата лантана, а также описаны результаты испытания топливных ячеек с электролитами на основе LaScO_3 .

На основе представленного обзора обосновывается выбор направления исследования с логической цепочкой основных задач, направленных на достижение сформулированной цели.

Во **второй главе** описаны методы синтеза и способы получения образцов. Для проведения исследований соискатель использовал комплекс современного оборудования, обоснованность которого не вызывает сомнения. Большое внимание уделяется составу и структуре материалов, для чего привлечены рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализатором и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Представлены сведения об использованных реактивах, оборудовании и условиях проведения экспериментов. Описаны методики аттестации фазового и химического состава, а также методики исследования, используемые для изучения физико-химических и транспортных свойств материалов на основе LaScO_3 .

В **третьей главе** представлены экспериментальные результаты исследования фазовых равновесий в системах $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), их кристаллической структуры и микроструктуры, а также выявлены закономерности влияния природы и концентрации допанта на протонную проводимость керамических материалов на основе скандата лантана. Показано, что среди исследуемых допантов введение ионов стронция является оптимальным, поскольку его растворение в кристаллической решетке LaScO_3 и получение плотной керамики происходит в широком диапазоне его концентраций.

Актуальными являются полученные результаты по исследованию влияния химической природы допанта на термодинамику гидратации и протонную проводимость оксидных материалов $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\alpha}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), которые объясняют увеличение подвижности протонов и уменьшение их концентрации в ряду допантов $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ разницей в значениях электроотрицательности La и атома допанта. Важным является и результат исследований, который показывает, 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. Полученные данные по фазовому равновесию, микроструктуре и транспортным свойствам позволяют автору сделать вывод, что Sr-допированные LaScO_3 керамические материалы являются перспективными кандидатами для твердых электролитов ПКТЭ. Это делает вполне обоснованным дальнейшее исследование их транспортных и физико-химических свойств.

Значимым результатом является то, что повышение влажности и температуры не приводит к структурным переходам $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ ($x=0.05-$

0.20), а во влажной атмосфере в области температур до 450 °С протонная проводимость возрастает пропорционально концентрации стронция в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, и в области температур 800-600 °С поведение проводимости в зависимости от концентрации стронция нелинейно с максимумом при $x=0.10$. Это позволяет заключить, что состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ является наиболее подходящим по микроструктуре и физико-химическим свойствам для использования в качестве материала электролита ПКТЭ.

Четвертая глава посвящена изучению влияния природы и концентрации спекающих добавок на процесс спекания, фазовый состав, микроструктуру и ионную проводимость керамических материалов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + z\text{мас. \% Me}_y\text{O}_z$ ($z=0\div 1$; $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$), полученных методом горячего шликерного литья под давлением, а также формированию единичных протонно-керамических топливных ячеек, изготовленных на несущем электролите трубчатой формы. Исследования показали, что добавка 0.5 мас.% оксида кобальта позволяет получать газоплотную керамику с максимальной электропроводностью.

Таким образом, диссертационная работа Лесничёвой А.С. представляет комплексное завершённое исследование, выстроенное логически верно, начиная с обоснования выбора объектов, постановки цели, формулировки основных задач и методов их достижения, описания проведенных исследований и анализа полученных результатов и заканчивая демонстрацией практического использования электролитного материала в качестве несущей основы единичного трубчатого ПКТЭ. Сформулированные выводы последовательно отражают основные результаты исследования и соответствуют поставленным задачам.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы определяется установлением фундаментальных закономерностей влияния химической природы и концентрации допанта, а также спекающих добавок оксидов переходных металлов, на кристаллическую структуру, фазовый и химический состав, микроструктуру, термодинамику гидратации и транспортные свойства носителей заряда в акцепторно-допированных материалах на основе скандата лантана.

Практическая значимость работы заключается в определении оптимального состава твердого раствора ($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$) со стабильной структурой и максимальной протонной проводимостью в области рабочих температур электрохимических устройств, а также в установлении оптимального состава и концентрации спекающей добавки (0.5 мас. % Co_3O_4), которая позволяет получать газоплотную керамику на основе $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ трубчатой геометрии

промышленным методом горячего шликерного литья под давлением. Показана возможность изготовления единичной электрохимической ячейки трубчатой конфигурации на несущем электролите $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас. \% Co}_3\text{O}_4$.

Результаты исследований, представленные в диссертации, могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, занимающихся изучением фазового и химического состава, кристаллической структуры и физико-химических свойств протонпроводящих оксидных материалов, а также разработкой электрохимических устройств с их использованием, в частности, в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Уральском федеральном университете, Челябинском государственном университете, Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН, Институте физики твердого тела РАН, Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и др.

Достоверность результатов

Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием комплекса современного сертифицированного и аттестованного оборудования и взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры, микроструктуры и свойств материалов, воспроизводимостью результатов, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов.

Апробация работы и публикация результатов

Основное содержание работы опубликовано в 5 научных статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также представлено на профильных международных и российских научных конференциях.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Все научные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, сформулированы грамотно и четко и в полной мере отображают результаты диссертационной работы

Работа обладает единством, ее структурные части (главы) хорошо взаимосвязаны друг с другом, выводы сделаны на основе достоверных экспериментальных данных, которые не противоречат основным научным закономерностям. Автореферат соответствует диссертационной работе, емко отражая ее суть.

Вместе с тем имеется ряд следующих **замечаний и вопросов:**

1. При расчете граничнозёрной проводимости автор указывает, что ее можно определить, как отношение емкости объема зерен к емкости границ зерен. Однако в работе величины емкости объема и границ зерен не приводятся.

2. В работе отмечается, что природа допанта влияет на конечную плотность образцов. Как это учитывается при исследовании транспортных свойств образцов различной плотности?

3. Согласно литературным данным, допирование скандатов лантана возможно, как по А, так и по В подрешетке. Почему автор ограничивается допированием только по А подрешетке?

4. В работе проводится подробный анализ физико-химических свойств скандатов лантана, допированных ионами кальция, стронция и бария, а также скандатов лантана, изготовленных с использованием спекающих добавок оксидов переходных металлов. Какие свойства исследуемых соединений автор считает предпочтительными при их применении в качестве твердого электролита ПКТЭ?

Сделанные замечания не снижают положительное впечатление от диссертационной работы Лесничёвой А.С.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует заявленной отрасли наук – химические науки и специальности 1.4.15. – «Химия твердого тела». Согласно паспорту специальности, область исследования соответствует п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов»; п. 6 «Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах»; п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов»; п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий, на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов»; п. 9 «Структура и динамика дефектов».

Заключение

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа «Фазовые равновесия и протонный перенос в акцепторно-допированных скандатах лантана» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о присуждении учёных степеней» (раздел II, пункты 9-14), утверждённом

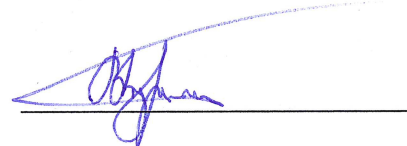
постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор – Лесничёва Алёна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химии твердого тела и нанопроцессов Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ЧелГУ») (протокол № 6 от 03.02.2023).

Отзыв ведущей организации на диссертацию Лесничёвой Алёны Сергеевны составил:

Профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов Химического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», профессор

Бурмистров Владимир Александрович



Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, химический факультет, тел: 8(351)799-70-63, e-mail: burmistrov@csu.ru

Согласен на обработку персональных данных.

Бурмистров Владимир Александрович



Подпись Бурмистрова В. А. заверяю

Специалист по документам
В.И.Акутина

09.02.2023