

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Плеханова Максима Сергеевича на тему «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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела**

Диссертационная работа Плеханова М.С. посвящена разработке новых материалов со смешанной электронной, протонной и кислород-ионной проводимостью, исследованию их кристаллической и дефектной структуры, физико-химических свойств, выявлению закономерностей между особенностями получения материалов и их свойствами, а также возможности применения разрабатываемых материалов в качестве электродов топливных элементов.

### **Актуальность темы**

Исследуемые в работе оксидные материалы находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, играющих важную роль в альтернативной и водородной энергетике. Таким образом, актуальность работы в первую очередь обусловлена необходимостью перехода к возобновляемым источникам энергии. В частности, материалы, исследуемые в работе, могут быть применены в качестве электродов протонно-керамических топливных элементов и электролизеров. Автором справедливо отмечается, что в случае электрохимических ячеек все их компоненты должны оптимально подходить друг к другу. Семейство протонных электролитов на основе скандата лантана является перспективной группой материалов. Отсутствие высокоэффективных и стабильных электродных материалов ограничивает их применение. Автором была осуществлена модификация протон-проводящего электролита различными способами с целью увеличения в материале вклада электронной проводимости и создания таким образом перспективных электродных материалов со смешанной проводимостью.

### **Научная новизна**

Автором получены новые твердые растворы и композиты, а также детально исследована их кристаллическая структура, физико-химические свойства. Среди положений, определяющих новизну работы, можно выделить следующие:

1. Установлены катионы переходных металлов, которые могут быть применены для создания композиционных материалов с керамической матрицей на основе скандата лантана.

2. Определены катионы, способные образовывать твердые растворы в системе  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Co}, \text{Fe}$ )
3. Определена область существования твёрдых растворов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ .
4. Детально изучена кристаллическая структура твердых растворов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ . Определены позиции протонов, проведено моделирование диффузии протонов в различных условиях. Показано влияние состава газовой фазы на локальную кристаллическую структуру и кислородную нестехиометрию.
5. Изучены транспортные свойства  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Fe}$ ), и электрохимические характеристики электродов протонно-керамического топливного элемента на основе исследуемых твердых растворов.

**Научная и практическая значимость работы** очевидна и определяется тем, что в работе приводится множество новых фундаментальных закономерностей, которые могут быть полезны для дальнейших исследований в данной области. Кроме того, в диссертации хорошо показан потенциал практического применения материалов в качестве компонентов электрохимических устройств.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений работы, выводов и заключений** соискателя не вызывают сомнений. Научные положения, выводы, заключения и рекомендации, сформулированные в диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных при помощи современного и надежного оборудования. Анализ экспериментальных данных и расчеты основаны на использовании фундаментальных и общепринятых законов и правил. Построение на основании экспериментальных данных и результатах теоретических расчетов рассуждений и выводов является логичным.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы Плеханова М.С. опубликованы в трех статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, Web of Science и Scopus, а также представлены на 9 российских и международных конференциях.

### **Структура диссертационной работы и основные научные результаты**

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы и изложена на 112 страницах. Список литературы включает 121 источник.



*Во введении* обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы. Обозначена научная новизна, практическая и теоретическая значимость и приведены положения, выносимые автором на защиту.

*В первой главе* проведен анализ литературных данных по теме исследования. Изложены основные фундаментальные принципы, необходимые для понимания работы. Рассмотрены различные группы протон-проводящих оксидов, отражены их общие достоинства и недостатки. Описаны методы получения материалов со смешанной проводимостью, обозначена их область применения и необходимые характеристики. Проведен анализ возможности модификации протон-проводящих оксидов различными методами с целью получения материалов со смешанной проводимостью. Литературный обзор изложен логично и последовательно. Хорошо проиллюстрирована важность темы исследования, выделены основные научные проблемы, для разрешения которых необходимо провести дальнейшие исследования.

*Во второй главе* автор приводит подробное описание методов, использованных в работе. Описаны методики синтеза образцов и широкого набора экспериментальных методов исследования различных физико-химических свойств. Данный раздел демонстрирует высокий уровень экспериментальной работы, проведенной в рамках диссертационного исследования с применением современного оборудования в сотрудничестве со множеством российских и зарубежных научных организаций.

*В третьей главе* приводятся результаты исследования композитов, содержащих переходный металл и керамическую матрицу  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  (LSS). Приводятся исчерпывающие данные по химической совместимости и стабильности композитов с Ni, Fe, Pd и Cu. Композиты, содержащие Ni, определены как наиболее перспективные на основании сравнения физико-химических свойств с остальными композитами. Для композитов Ni-LSS исследовано влияние особенностей синтеза материалов на их физико-химические свойства с позиции потенциального применения в качестве несущих анодов топливных элементов. Установлено влияние методики синтеза на размер зерен, пористость и равномерность распределения компонентов в композите. Сформулированы рекомендации для получения оптимальных несущих композитных анодов.

*В четвертой главе* представлены результаты исследований, направленных на модификацию электролита LSS путем допирования переходными металлами с целью увеличения вклада электронной проводимости в материале для его применения в функциональных слоях электродов топливных элементов. Изучен фазовый состав материалов с номинальным составом  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$  (Me – Ti, Fe, Co, Ni, Mo) при

концентрациях  $x = 0.05$  и  $0.10$ . Исследование фазового состава проведено как после окислительного, так и восстановительного обжига, установлено, что однофазные твердые растворы образуются во всех случаях при допировании Co и Fe. На основании исследования транспортных свойств в зависимости от парциального давления кислорода показано, что тип разупорядочения в системах с Fe изменяется на промежутке концентрации допанта  $x = 0.05 \div 0.1$ . Исследованы электрохимические ячейки с электродами на основе  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , показана эффективность допирования переходными металлами, за счет низкого поляризационного сопротивления электродов  $0.039 - 0.055 \text{ Ом см}^2$  для анодов и  $0.005 - 0.013 \text{ Ом см}^2$  для катодов. Эффективность электродных материалов также продемонстрирована характеристиками протонно-керамического топливного элемента. На основании транспортных свойств и электрохимических характеристик составы, допированные Co, определены как наиболее перспективные и заслуживающие дальнейшего изучения.

*Пятая глава* является самой объемной и посвящена подробному изучению кристаллической и дефектной структуры, а также транспортным свойствам составов  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , которые были определены как наиболее перспективные в предыдущей главе. Уточнена область существования твердых растворов, находящаяся в диапазоне  $x = 0 \div 0.11$ . Методами нейтронной дифракции и рентгеновской дифракции на синхротроне уточнена кристаллическая структура, с применением анализа методом *pair distribution function* исследована локальная структура и позиции дефектов, в том числе протонных. По результатам нейтронной дифракции установлено, что наибольшее число протонов инкорпорируется в состав с  $x = 0.05$ , что объяснено нахождением части катионов Co в степени окисления +2 и создания таким образом дополнительных кислородных вакансий. Методом молекулярной динамики проведено моделирование диффузии протонов, по результатам моделирования установлена возможность анизотропии протонной проводимости в исследуемых оксидах. По результатам исследования транспортных свойств от температуры и парциального давления кислорода установлено, что введение кобальта приводит к увеличению проводимости во всем диапазоне концентраций, а переход с ионного разупорядочения на электронный находится вблизи концентрации кобальта  $x = 0.07$ . Проведены также исследования нестехиометрии кислорода, которые в сочетании с исследованиями методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали смешанную эффективную степень окисления кобальта равную +3.38 для образца  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ .



## Замечания и вопросы

1. Каковы перспективы применения изученных в диссертации материалов в топливных элементах различных типов и других электрохимических устройствах, в сравнении с применяемыми в настоящее время материалами? Какие существуют барьеры для их внедрения?
2. Было бы полезно сопроводить описание ряда эксперимента изображениями и/или детальными схемами, в частности эксперименты по измерению вольтамперных характеристик топливных элементов.
3. Рис. 3.3. Для образца LSS5+Pd наблюдается нетипичное поведение, которое автор связывает с десорбцией растворенного водорода. На каком этапе образец «напитался» водородом? Желательно уточнить пробоподготовку образца.
4. Раздел 2.1.1. Используется понятие коэффициент прокаливания, но нигде не объясняется что это.
5. Раздел 2.1.2. Что подразумевается под слабой стабильностью ионов  $Ti^{4+}$ ?
6. Раздел 2.7.1. Не описаны характеристики и получение поддерживающего LSS для изготовления электрохимических ячеек.
7. Страница 62. Сокращение ТФГ нигде не расшифровано.
8. Текст содержит некоторое количество опечаток и стилистических неточностей. Например, в Таблице 2.1 используется англицизм «адоптирован».

Следует отметить, что сделанные замечания не снижают ценности работы М.С. Плеханова, не оспаривают ее основных выводов и не влияют на общую **положительную оценку** работы. Ряд замечаний носит рекомендательный характер. Содержание **автореферата** и **опубликованных работ** достаточно полно отражает основное содержание и выводы диссертации.

### Общая характеристика работы

Работа является законченным научным исследованием, посвящённым разработке новых материалов со смешанной электронной, протонной и кислород-ионной проводимостью, исследованию их кристаллической и дефектной структуры, физико-химических свойств, выявлению закономерностей между особенностями получения материалов и их свойствами, а также возможности применения разрабатываемых материалов в качестве электродов топливных элементов. Выводы полностью соответствуют полученным автором результатам.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. Результаты являются новыми, защищаемыми и обоснованными. Работа несет высокую практическую и научную значимость. Работа написана грамотным научным языком и хорошо структурирована. В диссертации содержится решение научной задачи выявления особенностей формирования, структуры и физико-химических свойств оксидных материалов на основе скандата лантана, имеющее значение для химии твердого тела.

Считаю, что диссертационная работа соответствует специальности 1.4.15 Химия твердого тела и удовлетворяет п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335) с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20 марта 2021 г. № 426. Автор работы, Плеханов Максим Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН)

630090, Новосибирская обл., г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5,  
тел. (383) 330-67-71

e-mail: [potema@catalysis.ru](mailto:potema@catalysis.ru)



Потемкин Дмитрий Игоревич

Подпись Потемкина Д.И. заверяю

Ученый секретарь Института катализа СО РАН, к.х.н.

28.01.2022



Казаков М.О.