

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.

Топливные элементы (ТЭ) – устройства для прямого преобразования химической энергии топлива в электроэнергию на основе электрохимических процессов. Высокие КПД топливных элементов обеспечивают им конкурентные преимущества перед другими устройствами электрогенерации, поэтому их роль в энергетике быстро растет. Протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ) – разновидность ТЭ, перспективы развития которых связаны с двумя особенностями. Эти устройства, благодаря низкой энергии активации протонной проводимости и высокой подвижности протонов, должны эффективно функционировать в среднетемпературном диапазоне. Данная особенность выгодно отличает ПКТЭ от твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), ориентированных на эксплуатацию при высоких температурах. ПКТЭ могут использовать в качестве топлива природный газ, что дает им большое преимущество перед топливными элементами с полимерной мембраной, использующими в качестве топлива водород высокой чистоты.

На сегодняшний день важнейшей задачей на пути коммерциализации ПКТЭ является разработка материалов оксидного электролита с высокой протонной проводимостью, хорошей стабильностью и широкой электролитной областью. В ряде недавних публикаций показано, что оксидные системы на основе LaScO_3 обладают значительной протонной проводимостью и могут иметь хорошие перспективы применения в протонно-керамических электрохимических устройствах. Диссертационная работа Лесничёвой А.С. посвящена изучению акцепторно-допированных скандатов лантана в свете их возможного использования в качестве электролитов ПКТЭ. Цель данного исследования состоит в выявлении оптимального состава и условий формирования керамических материалов на основе скандата лантана для создания твердоэлектролитных мембран протонно-керамических электрохимических устройств. Полученные результаты не только позволяют оценить практическую применимость данных оксидов, но вскрывают ряд важных физико-химических закономерностей, поэтому работа является **актуальной** как с научной, так и с практической точек зрения.

Диссертация представляет собой обстоятельное исследование влияния катионного состава на структуру, термодинамику гидратации, термомеханические и транспортные характеристики протонпроводящих твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Для получения возможно более полной картины этого влияния в работе использован большой набор экспериментальных методов. Контроль катионного состава оксидов осуществлялся методами атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Исследование кристаллической структуры оксидов выполнено методом рентгеновской дифракции. Для анализа морфологии керамических образцов использовался метод растровой электронной микроскопии. Изучение термодинамики процессов гидратации и определение концентрации протонов в оксидах выполнялось на основе результатов термогравиметрического анализа. Исследование термического и химического расширения керамик в условиях различной влажности осуществляли методом дилатометрии. Анализ транспортных свойств скандатов производился на основе результатов измерений электропроводности, выполненных четырехзондовым методом на постоянном токе, и результатов импедансной спектроскопии.

Все указанные эксперименты выполнялись на современном высокотехнологичном оборудовании. Обработка полученных данных производилась либо с использованием сертифицированного программного обеспечения, либо на основе известных физико-химических законов с учетом погрешностей. Все это обеспечивает **достоверность** полученных результатов.

Следует отметить, что протонные проводники являются непростыми объектами для исследований. Их свойства зависят не только от температуры и парциального давления кислорода, но и от влажности атмосферы. Процесс гидратации сопровождается анизотропным химическим расширением кристаллической решетки оксидов. Интенсивность эффекта увеличивается с ростом концентрации допанта. Использование предложенных в литературе моделей не позволило описать температурные зависимости относительного удлинения керамических образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$. Тогда, проанализировав недостатки известных моделей, автор предложил и обосновал свой собственный подход, позволивший с хорошей точностью описать результаты дилатометрических экспериментов. Данный пример характеризует Алёну Сергеевну как зрелого специалиста, умеющего принимать самостоятельные решения и успешно решать научные задачи.

Подробный анализ литературных данных, касающихся изучения оксидов на основе скандата лантана, позволил автору определить круг вопросов, которые в настоящее время не освещены в публикациях, сформулировать задачи исследования и хорошо спланировать работу, в результате которой получен ряд **новых** важных результатов.

В частности, в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, кристаллизующихся при $x = 0.05 - 0.20$ в пространственной группе *Pnma*, при концентрации стронция $x \geq 0.25$ экспериментально установлено существование полиморфной модификации с пространственной группой *Imma*.

Значительный интерес представляют результаты исследования транспортных свойств оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$. Перенос заряда в данных материалах обеспечивается электронными дырками, ионами кислорода и протонами. Разделение парциальных вкладов этих трех типов носителей в электропроводность является нетривиальной экспериментальной задачей, которую автор успешно решил и, используя данные о концентрации протонов, рассчитал их подвижность. Анализируя нелинейную концентрационную зависимость энергии активации подвижности протонов в $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$, автор выдвинул предположение о том, что в составах $x = 0.15, 0.2$ при температуре выше 600°C происходит изменение локальной структуры, приводящее к формированию устойчивых ассоциатов ($\text{SrLa}'\text{-VO}^{\cdot-}\text{-SrLa}'$) и затруднению протонного переноса. Гипотеза позволяет объяснить необычную экспериментальную зависимость и не противоречит здравому смыслу, поэтому заслуживает внимания, но нуждается в проверке.

К важным результатам работы следует отнести установление механизма негативного влияния кобальта, используемого в качестве спекающей добавки, на ионную проводимость электролита. Сопоставление результатов анализа катионного состава в приповерхностном слое, выполненного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и в объеме оксида, выполненного методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, позволило предположить, что кобальт частично замещает скандий, образуя твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Sc}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$. Это замещение не только приводит к увеличению энтальпии и энтропии реакции гидратации, и соответствующему снижению концентрации протонов, но также сопровождается сегрегацией стронция на границах зерен.

Несомненным достоинством работы является тот факт, что автор не ограничился материаловедческими исследованиями. Убедительно обосновав выбор лучшего из исследуемых серий состава электролитного материала, Алёна Сергеевна использовала его для изготовления единичного трубчатого топливного элемента. Изготовление и испытания электрохимического

устройства можно отнести к **важным практическим результатам** работы, а анализ его электрохимических характеристик позволил сформулировать пути повышения удельной мощности ПКТЭ с подобными электролитами.

Результаты работы широко представлены в докладах на российских и международных научных конференциях, опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, защищены двумя патентами. Все это свидетельствует о хорошем знании автором предмета исследования и его высокой квалификации.

Автор ответственно относится к полученным результатам, сопоставляя их с литературными данными, а в случае расхождений обсуждая возможные причины несоответствий. Диссертация хорошо структурирована, каждый подраздел сопровождается краткими выводами, что улучшает восприятие материала. Утверждения и выводы, сделанные в работе, **научно обоснованы**. Диссертация и автореферат хорошо оформлены и содержат необходимое количество иллюстраций. При ознакомлении с содержанием работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Стр. 8: «Для твердых растворов систем $\text{La}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) впервые показано, что характеристики протонного переноса определяются разницей электроотрицательностей между La и атомом допанта».

Какой фундаментальный смысл автор вкладывает в данное утверждение? Каков механизм влияния указанной разницы? Чем не устраивает подход Норби с соавторами [49], которые установили корреляцию между энтальпией гидратации и разницей в значениях электроотрицательности В- и А-катионов на основе анализа, по крайней мере, 45 различных экспериментальных данных. Стоит ли выдавать за закономерность результат, полученный по трем точкам?

2. Стр. 15: «В окислительной атмосфере в области повышенных температур, вакансии кислорода помимо взаимодействия с парами воды, могут вступать в реакцию с кислородом газовой фазы, образуя электронные дефекты р-типа (электронные дырки, h^\bullet)».

Где по мнению автора локализуются электронные дырки? Каков механизм их переноса?

3. На рисунке 1.8 проводимость барий-содержащего состава $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ более чем на два порядка превышает проводимость состава со стронцием. Причина «экстраординарных транспортных характеристик» состоит в том, что результаты измерений электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, приведенные в

оригинальной публикации в координатах $\log(\sigma \cdot T / S \cdot K \cdot \text{cm})$, перенесены в диссертацию с теми же значениями в координаты $\log(\sigma / S \cdot \text{cm})$.

4. На рисунке 3.6 параметры a и c элементарной ячейки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ монотонно меняются с ростом содержания стронция в оксиде. Параметр b демонстрирует максимум при $x = 0.1$. Как объяснить тот факт, что максимальный объем элементарной ячейки на графике 3.6 (а) наблюдается при $x = 0.15$?

5. Стр. 105: «При этом энергия активации проводимости дырок демонстрирует уменьшение с повышением концентрации стронция, т.е. в ряду: LSS5 (1.06 эВ) → LSS10 (0.68 эВ) → LSS15 (0.62 эВ) → LSS20 (0.59 эВ)».

Там же: «Соответствующее поведение отражается и на энергиях активации кислород-ионной проводимости, которые для LSS15 (1.19 эВ) и LSS20 (1.27 эВ) материалов значительно выше по сравнению с LSS5 (0.70 эВ) и LSS10 (0.65 эВ) материалами».

Энергию активации проводимости для всех типов носителей следует определять при постоянном составе оксида. Это условие для исследуемых материалов выполняется в интервале температур от комнатной до ~ 500 °С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается активной дегидратацией оксидов, как можно видеть на рисунке 3.20, демонстрирующем сильное падение концентрации протонов в интервале температур 600-800 °С. Влияние температуры здесь тем выше, чем выше содержание стронция. Вероятно, в этих условиях сильные изменения претерпевает также концентрация электронных дырок и кислородных вакансий, способных участвовать в ионном транспорте. Поэтому величины, определенные из температурных зависимостей парциальных проводимостей на рисунке 3.27 в интервале температур 600-800 °С некорректно называть энергиями активации.

Высказанные замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации. Полученные результаты опубликованы в печати. 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 Лесничёва Алёна Сергеевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - химия твердого тела.

Официальный оппонент
доктор химических наук
по специальности 1.4.15 - химия твердого тела
ведущий научный сотрудник
лаборатории технологии твердооксидных
электролизных и топливных элементов (ЛТТЭТЭ)
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института физики твердого
тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии
наук (ИФТТ РАН)
142432 г. Черноголовка, Московская обл.,
ул.Академика Осипьяна д. 2
patrakeev@issp.ac.ru

Согласен на обработку персональных данных

Подпись Патракеева М.В. заверяю.
Ученый секретарь ИФТТ РАН
кандидат физ.-мат. наук



Патракеев Михаил
Валентинович


09.02.2023



Терещенко Алексей
Николаевич