

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Плеханова Максима Сергеевича по теме: «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

1. Актуальность избранной темы

Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, отмеченные в утвержденной Указом Президента «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» делает важными исследования в области альтернативной энергетике. Многообещающим является разработка и исследование электрохимических устройств на протон-проводящих оксидных материалах, таких как протонно-керамические топливные элементы, электролизёры и мембранные ректоры.

В последнее время наибольший интерес представляют протонные твердые электролиты со структурой перовскита. Эти материалы являются уникальными, так как способны работать в качестве мембран и электродов в широких температурных интервалах в окислительной и восстановительной атмосфере. Они обладают более высокой протонной проводимостью, химической стабильностью, механической прочностью и могут быть использованы в протонно-керамических электрохимических устройствах. Однако данные, касающиеся особенностей получения твердых растворов и композитных материалов на основе LaScO_3 , влияния допирования электролита на дефектность, кристаллическую структуру и общую проводимость, в литературе немногочисленны.

В связи с этим выбранная автором тема, включающая получение и исследование физико-химических свойств, состава и структуры синтезированных твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, (где $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Ni}, \text{Mo}$) и композитов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, изучение общей проводимости и транспортных свойств соединений в зависимости от степени допирования переходными металлами, температуры и состава среды, является актуальной.

2. Анализ основного содержания

Диссертационная работа Плеханова М.С. состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы.

Во введении отражены актуальность темы диссертационной работы, указаны цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе делается обзор литературы. Рассматриваются классы материалов, применимые в качестве компонентов в твердооксидных топливных элементах. Достаточно полно проводится сравнительный анализ физико-химических свойств оксидов, обсуждается взаимосвязь между

структурой и транспортными свойствами твердых электролитов и указывается на имеющиеся недостатки. Всесторонне рассмотрены проблемы применения соединений в электрохимических устройствах. Подробно описываются данные по исследованию структуры оксидов на основе LaScO_3 , транспортные свойства и предлагаются пути увеличения вклада электронной проводимости для их применения в качестве компонентов для электродов топливных элементов. На основе критического анализа и обобщения представленного обзора формулируются цель и задачи работы.

Во второй главе детально описаны методы и подходы, реализуемые в диссертационной работе. Раскрыты основные методики синтеза твердых растворов и композитных материалов на основе стронций-допированных скандатов лантана, представлены способы допирования оксидных систем. Обоснованно предложены методы получения композитов и компактной керамики: одноосное прессование с последующим спеканием в высокотемпературной печи на воздухе, ленточное литье с последующей термообработкой. Выбран оптимальный способ нанесения электродных материалов, в котором использовали трафаретную печать с последующей прокалкой образцов в муфельной печи. Достаточно полно описаны физико-химические и электрохимические методы исследования изученных объектов с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента.

В третьей главе приводятся результаты исследований металл-керамических композитных материалов на основе керамической матрицы и металлов Me - $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3\pm\delta}$ (Me-LSS5), где в качестве металлической фазы рассмотрены Cu, Fe, Ni и Pd. В работе достаточно полно приведены исследования влияния условий формирования композитов, содержащих никель в качестве электронного проводника, на микроструктуру и физико-химические свойства. Следует отметить, что автору удалось получить важные характеристики образцов для их использования в электрохимических устройствах. В результате полученных результатов исследования зависимости коэффициента линейного расширения и электрического сопротивления композитных материалов от состава атмосферы и температуры сделано заключение о том, что электрическое сопротивление образцов соответствует требованиям, предъявляемым к материалам электродов ПКТЭ. При этом композиционные материалы совместимы с электролитами на основе скандата лантана по тепловому расширению. Практически важным является и заключение о том, что никелькерметы являются более перспективными для их использования в ПКТЭ.

В четвертой главе представлены результаты исследований, направленных на изучение возможности существования твердых растворов, полученных путем допирования $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в подрешётку скандия переходных металлов. Приводятся данные по исследованию транспортных свойства оксидных систем и электрохимические характеристики электродов ПКТЭ на их основе. Важным результатом исследований является то, что

допирование кобальтом оксидов на основе LaScO_3 приводит к увеличению проводимости и улучшению электрохимических характеристик. Полученные результаты позволяют автору утверждать, что твердые растворы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ являются перспективными для создания электродных материалов протонно-керамических электрохимических устройств. Эти соединения представляют наибольший интерес, и дальнейшее исследование в работе их транспортных свойств, кристаллической и дефектной структуры вполне обосновано.

Пятая глава посвящена структурным особенностям и физико-химическим свойствам материалов системы $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$. Автор детально рассматривает влияние добавки кобальта и гидратации на кристаллическую структуру. Важным является то, что в результате проведенных исследований установлен состав однофазного образца с наибольшим содержанием кобальта $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_{3-\delta}$, а результат моделирования указывает на возможность реализации анизотропии проводимости. Показана высокая стабильность исследуемых материалов в восстановительных условиях.

Таким образом, диссертационная работа Плеханова М.С. представляет собой 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 электродов ПКТЭ. Выводы диссертационной работы последовательны и обоснованы.

3. Обоснованность выбора методов исследования

Для получения научных результатов Плеханов М.С. использовал комплекс экспериментальных методов исследований с использованием современного оборудования, обоснованность которого не вызывает сомнения. Большое внимание соискатель уделяет аттестации материалов, для чего привлечены рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения с энергодисперсионным детектором. Среди использованных методов исследований следует отметить нейтронную и рентгеновскую дифракцию, дилатометрию, термогравиметрию, измерение электропроводности на постоянном токе, метод электрохимического импеданса, а также моделирование кристаллической структуры с использованием современных компьютерных программ методами обратного Монте-Карло и Молекулярной динамики. Для анализа спектров импеданса автором использован метод распределения времен релаксации, что позволило более глубоко понять природу электрохимических процессов.

4. Научная и практическая ценность

В данной работе Плехановым М.С. проведено комплексное исследование и получены новые данные о фазовых равновесиях в

окислительной и восстановительной атмосфере для твердых растворов и композитов на основе скандата лантана. Впервые определены катионы переходных металлов, которые могут быть применены для создания композиционных материалов с керамической матрицей. Выявлено влияние условий синтеза, катионного состава и внешних факторов на микроструктуру и физико-химические свойства композитных материалов.

В работе убедительно показана возможность создания твёрдых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ и уточнена область их существования. Изучены их транспортные свойства, кристаллическая и дефектная структура в зависимости от состава и внешних условий. Исследованы электрохимические характеристики электродов протонно-керамического топливного элемента на основе исследуемых твердых растворов.

Наиболее важным в работе для объяснения процессов протонного транспорта является исследование структуры протонгидратной подрешетки, определение позиции протонов при инкорпорировании водяного пара в оксиды на основе скандата лантана, допированного переходными металлами, а также моделирование путей диффузии протонов. С помощью метода молекулярной динамики впервые показана возможная анизотропия протонной проводимости в $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$, а также отсутствие эффекта захвата акцепторными дефектами протонов в перовскитах $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$.

Практический интерес представляют рекомендации по использованию исследованных композиционных материалов для создания электродов ПКТЭ с электролитом на основе скандата лантана, а также определение оптимальных составов и условий их получения для достижения необходимой микроструктуры и функциональных свойств. Важное практическое значение имеют результаты по определению эффективности использования материалов с тремя типами носителя заряда в катодах и анодах ПКТЭ, а также их стабильности как в окислительных, так и в восстановительных атмосферах.

5. Степень достоверности и обоснованности результатов, их соответствие поставленной цели и задачам, а темы диссертации - заявленной научной специальности

Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием современных методов и подходов, реализованных в работе, сравнением теоретических представлений и экспериментальных результатов, применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, воспроизводимостью полученных данных, а также независимой экспертизы результатов при рецензировании опубликованных статей.

Все научные положения и заключения, представленные в диссертационной работе, достаточно полно и всесторонне обоснованы. Выводы сформулированы грамотно и четко. Они в полной мере отображают результаты диссертационной работы.

Результаты, представленные в диссертации, полностью соответствуют поставленной цели и задачам. Основное содержание работы опубликовано в трех статьях в рецензируемых журналах и представлены на научных конференциях различного уровня.

Тема диссертации соответствует заявленной специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Согласно формуле специальности, область исследования соответствует п.1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов»; п.5 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов»; 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».

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. Тем не менее, имеется ряд следующих **замечаний и вопросов**:

1. В третьей главе в качестве керамической матрицы используется твердый электролит состава $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{ScO}_{3-\delta}$. В следующих главах базовым составом служит $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_{3-\delta}$. Чем обусловлена разница в содержании стронция и как она влияет на полученные результаты?

2. Чем обусловлена разница в коэффициентах термического расширения композитов одинакового состава, полученных одинаковым методом, но спеченных при разных температурах?

3. В главе 4 изменение энергий активации проводимости твердых растворов во влажной и сухой атмосфере приводится как свидетельство наличия протонной проводимости, но для большинства составов изменение энергии активации в разных атмосферах находится в пределах погрешности.

4. Чем обусловлен первый пик около 0,5А на результатах полнопрофильного PDF-анализа (рис. 5.3.)?

5. Почему исследования кислородной нестехиометрии проведены только для состава $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$?

Заключение

Диссертационная работа Плеханова Максима Сергеевича по теме: «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» содержит новые фундаментальные и практические результаты, направленные на разработку

электрохимических устройств с протонными электролитами как способ развития водородной энергетики. Эта работа полностью соответствует требованиям пункта 9 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а сам автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент Бурмистров Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, профессор, декан химического факультета, ФГБОУ ВО “Челябинский государственный университет”.

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

Бурмистров Владимир Александрович

25.01.2022.




Бурмистров Владимир Александрович
оппонент по кандид.