

ОТЗЫВ

официального оппонента, Юрия Аркадьевича Мастрикова, на диссертационную работу

Фарленкова Андрея Сергеевича

**«ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ КИСЛОРОДА, ВОДЫ И ВОДОРОДА С
ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ОКСИДАМИ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА И ИХ
СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»**,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Фарленкова Андрея Сергеевича посвящена исследованию механизмов взаимодействия оксидов на основе допированного стронцием скандата лантана с компонентами газовой фазы (воды, водорода и кислорода). Особое внимание уделяется исследованию структурно-морфологических особенностей изучаемых материалов.

Протонопроводящие материалы играют ключевую роль в создании среднетемпературных электрохимических устройств, преобразующих химическую энергию в электрическую. Эффективность этих устройств напрямую зависит от свойств протонопроводящего материала. Выбранные в качестве изучаемых материалов, допированные стронцием оксиды на основе скандата лантана ($\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$), согласно известным на данный момент экспериментальным работам, обладают высокой протонной проводимостью, что делает их изучение, с целью дальнейшего совершенствования, актуальным и перспективным. Перовскитоподобная структура скандатов лантана предоставляет широкие возможности для варьирования состава материала и как следствие, изменения его свойств.

Поставленные в работе задачи потребовали использования широкого спектра экспериментальных техник. Элементный и фазовый состав кристаллической структуры и микроструктуры материала изучался с применением атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгеновской порошковой дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Структура поликристаллических образцов исследовалась методами дифракции обратнорассеянных электронов и просвечивающей электронной микроскопии. Локальная структура $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ для трёх концентраций стронция изучалась методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{45}Sc . Области преимущественной локализации дейтериев в структуре оксида были определены с помощью метода дифракции нейтронов. Термодинамика процессов взаимодействия воды, водорода и кислорода в газовой фазе со скандатами лантана исследовалась методом высокотемпературного термогравиметрического анализа. Для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы со скандатами лантана, на основе метода изотопного обмена водорода с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы, была разработана и сконструирована новая экспериментальная установка. Применённые в данном исследовании, современные экспериментальные методы полностью соответствуют решённым с их помощью задачам.

Достоверность полученных в ходе данного исследования результатов подтверждается:

- успешным воспроизведением уже известных из доступной литературы параметров;
- корреляцией новых результатов с уже известными моделями и материалами;

- самосогласованностью всех полученных результатов (отсутствием противоречий между ними).

Величины погрешностей проведённых измерений позволяют объективно оценить как качественные, так и количественные характеристики изучаемых в рамках данной работы процессов. Точность определения варьируемых параметров, полученных из экспериментальных зависимостей, контролировалась методом построения изолинии ошибок.

На данный момент существует большое число научных работ посвящённых влиянию допантов на структуру, электропроводность и числа переноса носителей заряда в протонных проводниках на основе скандата лантана. Подробно исследованы общая, ионная, кислород-ионная и протонная проводимости. Изучено влияние влажности и парциального давления кислорода газовой фазы на парциальные проводимости. Исследовано влияние границ зёрен на процессы электропереноса. Данная работа фокусируется на деталях процесса взаимодействия компонентов газовой фазы (воды, водорода, кислорода) со стронций-допированными скандатами лантана. Важную роль в изучаемом процессе играет структура материала. Впервые было выявлено локальное повышение симметрии вокруг ионов скандия, при допировании скандата лантана стронцием, что позволило разработать модель перовскитоподобного материала, в которой недостаток кислорода обеспечивается наличием в структуре протяжённых дефектов, без образования кислородных вакансий. Эти протяжённые дефекты являются границами между антифазными доменами и, предположительно, могут быть отдельным каналом диффузии водорода.

Впервые экспериментально показана возможность проникновения протонов и дейтериев из атмосферы молекулярного водорода в перовскитоподобный материал, на примере скандата лантана. Обнаружен термодинамический изотопный эффект растворимости изотопов водорода в изучаемых оксидах. Определены области преимущественной локализации дейтериев в скандате лантана – вокруг апикального атома кислорода (позиция 4c). Установлено влияние парциальных давлений компонентов газовой фазы и концентрации стронция на явный уровень насыщения протонами оксидов скандата лантана. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии процессов гидратации и окисления. Определена зависимость концентрации протонов и дейтериев, внедрённых из атмосферы молекулярного водорода в скандат лантана, от концентрации стронция в оксиде. Показано, что скандаты лантана в атмосфере молекулярного водорода, в температурном диапазоне от 500 до 800°C являются униполярными протонными проводниками. Показано, что скоростьюопределяющей стадией обмена как кислорода, так и водорода, для допированных стронцием скандатов лантана, является стадия обмена между формами кислорода и водорода в адсорбционном слое и в газовой фазе.

Для расчёта значений химических коэффициентов обмена и диффузии водорода использовалась модель бесконечной пластины. Было применено, известное из литературы, решение второго уравнения Фика, с учётом граничных условий метода релаксации массы для данной геометрии образца. Обработка кривых релаксации нормированной массы проводилась с подгонкой теоретической зависимости под экспериментальные значения относительного изменения массы. Процедура минимизации проводилась классическим методом наименьших квадратов. Расчёты проводились с использованием оригинального программного обеспечения.

Для обработки экспериментальных данных, полученных методом изотопного обмена кислорода и методом изотопного обмена водорода, применялись модели на основе теории Клира-Кучера, с использованием оригинального программного обеспечения. Применённые в

работе, математические методы учитывают все, наиболее значимые для изучаемых процессов, физические величины и согласуются с известными из литературы моделями, применяемыми для решения схожих задач.

Выводы данной работы сделаны на основании глубокого анализа тщательно обработанных экспериментальных данных.

Работа развивает теоретические представления о взаимодействии изотопов водорода с протонопроводящими оксидами с учётом изотопных эффектов. Создана модель, показывающая неравноценность форм изотопов водорода в адсорбционном слое оксидов скандата лантана. Предложена принципиально новая структура перовскитоподобного материала с компенсацией недостатка кислорода за счёт переконденсации кислородных октаэдров.

Открытые в одном перовскитоподобном материале, эффекты часто могут быть, в той или иной форме, воспроизведены в другом изоструктурном материале. Таким образом, результаты данного исследования дают дополнительную полезную информацию для всего класса перовскитоподобных материалов.

В работе предложен способ выделения вклада протонной проводимости из величин ионной и кислород-ионной проводимостей. Разработана процедура исследования керамических образцов с помощью метода дифракции обратнорассеянных электронов.

Разработана и сконструирована новая экспериментальная установка для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами, на основе метода изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Отработана методика исследования кинетики обмена и диффузии протия и дейтерия в протонопроводящих оксидах.

Работа представляет собой полноценное научное исследование. Поставленные в ней задачи решены оптимальным способом. Разнообразие применённых в работе методов и моделей свидетельствует о высокой степени компетентности автора. Качество и востребованность проведённого исследования подтверждается высокой цитируемостью научных статей, созданных на основе результатов данного исследования.

Материал диссертации изложен ясно и последовательно. Формулы, таблицы и рисунки оформлены аккуратно и органично дополняют текст работы. Оформление автореферата выполнено в соответствии с правилами. Автореферат содержит в себе все ключевые моменты диссертационной работы.

Замечания

Защищаемые Положения должны носить утвердительный характер.

Например, -

- 1) Допирование скандата лантана стронцием **вызывает** возникновение протяжённых дефектов (5-е Положение).
- 2) Явный уровень насыщения протонами **описывается** моделью, учитывающей концентрацию акцепторной примеси и термодинамические параметры процессов гидратации и окисления в атмосферах O_2-H_2O и H_2-H_2O (6-е Положение).

- 3) Скоростьюопределяющей стадией обмена газообразных кислорода и водорода с поверхностью скандатов лантана **является** стадия диссоциативной адсорбции (8-е и 9-е Положения).
- 4) В атмосфере молекулярного водорода допированные стронцием скандаты лантана **являются** униполярными проводниками в температурном диапазоне от 500 до 800°C.

При описании кристаллической структуры координатность стоит заменить на координированность.

Вопросы

- 1) На Рис. 3.5 показано, что допирование скандата лантана стронцием не нарушает 6-координированность атомов скандия. И на Рис.3.24 видно, что у допированного образца, после выдержки в H₂O атмосфере, значительно уменьшился вклад квадрупольно уширенной части. Что является причиной **качественного** отличия ЯМР спектров недопированного и, выдержанного в H₂O атмосфере, допированного материалов?
- 2) В работе сделано предположение о наличии двух каналов диффузии водорода: внутри зерна и вдоль протяжённых дефектов. Каково примерное соотношение потоков миграции по этим двум каналам?

Диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ», представляя собой научно-квалификационную работу, в рамках которой решены важные для развития Физической химии научные задачи:

- подробнейшим образом исследован процесс взаимодействия газообразных кислорода, воды и водорода с протонопроводящими оксидами на основе скандата лантана;
- детально описаны структурно-морфологические особенности допированных стронцием оксидов на основе скандата лантана.

Считаю, что автор диссертации, Фарленков Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,

Ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики самоорганизующихся систем

Института физики твёрдого тела Латвийского университета,

Doktor der Naturwissenschaften (кандидат наук)

Юрий Аркадьевич Мастриков

LV1063, Латвия, г. Рига, ул. Кенгарага, 8

yuri.mastrikov@cfi.lu.lv

+371 67 187 816

Подпись Ю.А. Мاستрикова заверяю:

Секретарь Института физики твёрдого тела

Латвийского университета

Л. Сталмане

