

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Фарленкова А.С. посвящена исследованию взаимодействия протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с водой, водородом и кислородом газовой фазы. Эти материалы демонстрируют высокую протонную проводимость при температурах 400 – 700 °C и при этом высокую химическую стойкость по отношению к компонентам воздуха, поэтому их исследование **актуально** для разработки новых среднетемпературных электрохимических устройств.

Достоверность результатов обусловлена применением взаимодополняющих методов исследования образцов, воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современного экспериментального оборудования и хорошим согласием с литературными данными. **Апробация работы:** результаты работы представлены на 10 международных и российских конференциях, опубликованы в 10 международных и российских научных рецензируемых журналах из списка ВАК и Аттестационного совета УрФУ, Совместно с соавторами оформлен патент РФ № 2569172 от 05.05.2014 на «Способ определения концентрации протонов в протонпроводящих оксидных материалах».

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 186 источников.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, перечислены используемые методы, приведены сведения об апробации и личном вкладе автора.

В первой главе приводится обзор научной литературы по теме работы: приведены общие сведения о протонпроводящих оксидах, обобщены литературные данные о структуре и особенностях электропереноса оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$, их взаимодействии с водой в газовой фазе.

Во второй главе описаны используемые методы: синтез образцов, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, нейтронография, атомно-эмиссионная спектроскопия, метод БЭТ и лазерного светорассеяния для определения удельной поверхности и размера частиц порошковых материалов, рентгенофотоэлектронная спектроскопия для анализа элементного состава поверхности, ЯМР для изучения локальной структуры и динамики протонов, а также методы изучения массо- и электропереноса: метод изотопного обмена кислорода и водорода с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы,

метод высокотемпературной термогравиметрии и метод спектроскопии электрохимического импеданса.

В третьей главе приведены результаты изучения особенностей микроструктуры и дефектов по данным ЯМР, рентгенографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Приведены результаты изучения процессов гидратации и окисления методами высокотемпературной термогравиметрии, изотопного обмена с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы, протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) и нейтронной дифракции. Весьма впечатляющим выглядит результат, полученный именно с помощью нейтронографии, когда автору удалось локализовать протон с помощью картирования ядерной плотности. Также в этой главе рассмотрена кинетика взаимодействия компонентов газовой фазы (кислорода и водорода) с изучаемыми оксидами в диапазоне температур 300 -900 °C.

Особое внимание привлекают следующие **впервые полученные результаты:**

1) Определены значения энталпий и энтропий процессов гидратации и окисления протонпроводящих оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

2) Найдена скорость определяющая стадия обмена как кислорода, так и водорода для изучаемых протонпроводящих оксидов – стадия обмена между формами кислорода (водорода) в адсорбционном слое и в газовой фазе.

3) Разработана и сконструирована установка для исследования кинетики взаимодействия молекулярного водорода газовой фазы с оксидами методом изотопного обмена водорода с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы, предложена и отработана методика проведения экспериментов. Именно это позволило автору работы получить новые результаты.

Эти и другие результаты обладают **практической значимостью**, они существенно расширяют возможности изучения протонной проводимости оксидов.

По диссертации и автореферату имеются следующие **вопросы и замечания:**

1. Раздел 2.2 Метод рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, стр. 39. Указана используемая база данных PDF-2 ICDD. Необходимо указать дату выпуска базы данных.

2. Глава 3, раздел 3.1.1, стр. 60. Автор приводит в таблице 3.2 параметры кристаллической структуры для оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ с разным содержанием стронция и отмечает, что «значения параметров и объема элементарной ячейки слабо зависели от количества акцепторной примеси...» Это очевидно не так: увеличение содержания стронция приводит к линейному уменьшению параметра a , росту параметров b и c , уменьшению степени ромбического искажения структуры.

3. В таблице 3.2 (стр.62) необходимо указать тепловые параметры атомов и добротность расчета χ^2 . Необходимо объяснить, с чем связаны сравнительно высокие профильные факторы расходимости (12 - 18%).

4. Модель переориентации структурных октаэдров ScO_6 от вершинной к реберной основана на предположении о строении антифазных границ,

обнаруженных с помощью электронной микроскопии. Эта модель нуждается в серьезном обосновании, поскольку реберное сопряжение октаэдров противоречит принципу устойчивости структуры полиэдров по Полингу. Насколько возможно понять из работы, электронная микроскопия выполнена на единственном образце $\text{La}_{0,91}\text{Sr}_{0,09}\text{ScO}_{3-\delta}$; использование образцов с другим содержанием кислорода могло бы быть полезным для понимания связи антифазных границ с содержанием кислорода. Тем более, что автор сам указывает, что образец с содержанием стронция $x=0.09$ не демонстрирует заметного окисления (стр. 87, 89).

5. В связи с предыдущим замечанием возникает и общий вопрос о содержании кислорода в образцах. К сожалению, автор не определил исходное содержание кислорода в изучаемых образцах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$.

6. При анализе температурных зависимостей общей электропроводности оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ в атмосфере протия, полученных методом спектроскопии электрохимического импеданса (стр. 125, рис. 3.44а) автор отмечает, что положение перегиба зависит от уровня допирования стронцием. На рисунке этого не видно: положение перегиба, определенное методом касательных, не зависит от содержания стронция.

Высказанные замечания не затрагивают сделанных в работе выводов и не влияют на общую положительную оценку работы. Содержание диссертации соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия. Содержание автореферата вполне отражает основные положения диссертации, полученные результаты опубликованы в печати.

Диссертационная работа Фарленкова А.С. представляет собой законченное научное исследование и соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор Фарленков Андрей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
статики и кинетики процессов Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института металлургии УрО РАН

Титова Светлана Геннадьевна

14.10.2020

Почтовый адрес:
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
Тел. +7 343 232-90-75
E-mail: sgtitova@mail.ru



Подпись д.ф.-м.н. С.Г. Титовой заверяю:
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.

Долматов А.В.