

«УТВЕРЖДАЮ»

ИО директора Института  
проблем химической физики РАН  
доктор физико-математических наук



Ломоносов И.В.

«6» мая 2022 г.

М.П.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук на диссертационную работу **Хрустова Антона Владимировича** «Моделирование деградации кермета  $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$  и композитного эффекта в ионной проводимости композитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность темы работы.** Широкое использование электрохимических устройств на основе твердых электролитов позволит эффективно решить задачи получения высокочистых водорода и кислорода и анализа состава смесей газов при высоких температурах. Твердооксидные топливные элементы перспективны для использования в распределенной энергетике, в том числе при использовании в автономном режиме в труднодоступных местностях. Отличительной особенностью твердооксидных топливных элементов является способность работать на разнообразном топливном газе, что позволяет использовать в качестве энергоносителя не только водород, но и разнообразные углеводороды, спирты и аммиак. Коммерциализация твердооксидных топливных элементов на данный момент среди прочих причин ограничивается характеристиками функциональных электрохимических материалов и их деградацией. Использование композитных функциональных материалов позволяет задавать электрохимические свойства не только при помощи изменения химического состава, но и при помощи изменения микроструктуры материалов. Очевидно, что результирующие свойства композитного материала зависят от пространственного распределения фаз, составляющих композит. Необходимо развивать методики, позволяющие экспериментально установить зависимость между микроструктурой композитных материалов и их свойствами. Таким образом, **цель диссертационной работы** —

выявление природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с использованием методик моделирования микроструктуры и эффективной электрической проводимости, — является актуальной. Решенные Хрустовым Антоном Владимировичем задачи внесут значительный вклад в развитие в развитии физической химии и будут востребованы на практике при разработке и совершенствовании функциональных материалов для твердооксидных электрохимических устройств. Тема диссертационной работы Хрустова А.В. соответствует плану мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года», утвержденному распоряжением правительства Российской Федерации от 12.10.2020, а также стратегии научно-технологического развития Российской Федерации «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубоководной переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии», утвержденной указом Президента Российской Федерации 1 декабря 2016 года.

**В диссертации впервые получены следующие новые результаты:**

1. Обнаружен композитный эффект в зависимости скорости межфазного обмена кислорода от содержания фазы  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , связанный с высокой скоростью обмена кислорода газовой фазы на границе между зёрнами в композите  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .
2. Доказано существование дополнительной высокопроводящей фазы  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  в межфазном слое между зёрнами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  композита, обуславливающей композитный эффект.
3. Доказано, что причина возникновения дополнительной фазы на границах зёрен в композите  $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  состоит в различиях в составе приповерхностных слоев индивидуальных оксидов. В результате наблюдается процесс диффузии в межфазном слое между зёрнами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , приводящий к образованию такой высокопроводящей поверхностной фазы.
4. Определена связанность зёрен никеля в моделях никель-керамических анодов, соответствующих образцам, подвергнутым старению в разных условиях. Показано, что образование-разрушение мостиковых контактов между зёрнами приводит к изменению связности фазы никеля, что и определяет деградацию электронного сопротивления кермета.

**Новизна** полученных результатов отображена в выводах к диссертации.

**Теоретическая значимость** диссертационной работы состоит в том, что связь между долей частиц металла, принадлежащих перколяционному кластеру и относительным электрическим сопротивлением может быть использована для создания прогностических моделей деградации керметов Ni-YSZ с использованием трёхмерной «задачи связей», а также для разработки способов влияния на микроструктуру, приводящих к снижению деградации.

Также неотмеченная автором важная теоретическая значимость работы состоит в разработке метода математического моделирования трёхмерной пористой и/или перколяционной структуры при сложении двумерных слоёв (слайсов). Применение такого метода может позволить решить до сих пор не решенную теоретическую задачу перколяционной теории – задачу вычисления внешнего периметра перколяционного кластера в 3D модели. (Для 2D случая задача решена ещё Саповалем).

**Практическая значимость** диссертационной работы лежит в разработке методик определения параметров и трехмерного моделирования микроструктуры композитных материалов, которые позволяют связать микроструктуру материалов с их свойствами. Данный подход может быть развит в методики по созданию композитных материалов с заданными параметрами.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, представлена на 123 страницах, список цитируемой литературы включает 154 библиографических наименований.

Во введении сформулирована актуальность работы, ее цель и решенные задачи, теоретическая и практическая значимость результатов работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ литературных данных по теме диссертации, обоснована актуальность диссертации.

Во второй главе подробно описаны материалы и способы их получения, приведены методики исследования.

В третьей главе приведены основные результаты диссертации по изучению микроструктуры никель-керамического анода и ее связи с экспериментальными данными по измерению электронного сопротивления. Приведены результаты исследований по обмену кислорода газовой фазы и микроструктуры композитных материалов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Рассмотрены варианты возникновения композитных эффектов.

Изложение материала последовательное, выбранная автором логика изложения результатов исследования и обсуждения результатов не вызывает сомнений.

Выводы в целом хорошо сформулированы и в полной мере отражают результаты диссертационной работы. Полученные результаты соответствуют поставленным цели и задачам.

В автореферате максимально подробно отражены основные идеи и выводы диссертации. Основные результаты диссертации представлены в 6 статьях, опубликованных в высокорейтинговых рецензируемых журналах, представлены на обсуждение научной общественности в четырех тезисах докладов на международных конференциях. Тема диссертации соответствует заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия. Согласно формуле специальности в работе изучены количественные взаимоотношения между структурой исследованных материалов и их свойствами. Область исследования соответствует п. 1 «экспериментальное определение пространственной структуры веществ»; п. 3 «установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз» и п. 9 «элементарные реакции с участием активных частиц» паспорта специальности.

Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены как технически, так и с точки зрения наглядности представления результатов. Представленный графический материал легко читается и воспринимается. В диссертации и автореферате выдержано единообразие в оформлении графического материала, в размерностях величин, в условных сокращениях и обозначениях, что существенно упрощает восприятие материала. Текст написан грамотно, идеи, заключения и выводы автора изложены понятно, легко воспринимаются. Значимых недостатков в оформлении автореферата и диссертации нет.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов**

Результаты диссертационной работы имеют несомненный практический интерес для коллективов, работающих в области электрохимических устройств на твердых электролитах и занимающихся разработкой функциональных материалов для них, в частности Института физики твердого тела РАН и Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Института физической химии и электрохимии им А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Института химии твердого тела и механохимии СО РАН и Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск).

При ознакомлении с диссертационной работой возникли некоторые **замечания:**

1. Несмотря на то, что автор очевидно знаком с основами перколяционной теории, в тексте диссертации он использует необщепринятую терминологию. Кроме того забывает оговорить условия, при которых наблюдения и выводы верны. Наиболее очевидно это проявляется в формальной формулировке задач, выводов и теоретической значимости. В Задачах и Заключение, см. п.2, сказано «обнаружена прямая взаимосвязь между экспериментально измеренным относительным сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni». Остается совершенно непонятным выражение «*прямая взаимосвязь*» (слово *взаимосвязь* вообще слишком часто встречается в тексте, причем без взаимности наблюдаемой связи), как, впрочем, и «*связностью фазы*». Здесь автор хочет сказать, что при деградации кермета объёмная доля никеля в нем не меняется, однако изменяются (укрупняются) размеры зёрен, и исчезают проводящие мостики, связывающие некасающиеся зёрна. Тем самым часть зёрен, ранее входивших в состав перколяционного кластера, оказываются без связи с ним (разрываются связи в классической задаче связей). Тем самым уменьшается мощность перколяционного кластера, и автор утверждает, что существует линейная зависимость сопротивления от такой *мощности перколяционного кластера*. В отсутствие терминологии перколяционной теории сразу это не очевидно.

Однако в разделе «Теоретическая значимость» Автореферата это утверждение конкретизировано: «*Линейная взаимосвязь, обнаруженная между долей связанного кластера и относительным сопротивлением*», и здесь уже возникают вопросы по существу, а не только к терминологии. Во-первых непонятно, значат ли слова «линейная взаимосвязь», что существует «линейная зависимость». Утверждение «линейная зависимость» означает математическое выражение  $\rho = k\rho_0 p_{Ni}$ , где  $p_{Ni}$  – «доля связанного кластера». Во-вторых, что такое «доля связанного кластера»? Это может быть объёмная доля никелевых частиц, имеющих контакт друг с другом и с электродом, или доля связей между соседними частицами к количеству всех близких расстояний между ними (смысл слова связность), или количество частиц (в штуках), принадлежащих перколяционному кластеру, т.е. *мощность связывающего* (а не связанного ни в коем случае) *кластера*? Кстати, что понимается под словом «доля» указывать абсолютно обязательно, поскольку диссертацию и статьи читают не только специалисты по перколяционной теории. Из текста диссертации следует, что автор использовал последний вариант, не совсем корректно считая, что существует только

перколяционный кластер и изолированные частицы (вдали от перколяционного порога это допустимо, хотя недавно доказано, что в 3D случае это не обязательно так).

Также нужно иметь в виду, что электрическое сопротивление подобного типа композита, т.е. смеси проводящих и непроводящих (по электронам) частиц, относится к критическим явлениям и при достаточно малой объёмной доле проводящих частиц становится бесконечно большим. Т.е. вследствие существования порога протекания и критического поведения вблизи этого порога зависимость удельного сопротивления от состава, как и мощности перколяционного кластера, описываются критическими степенными зависимостями, причем с разными критическими индексами: для 3D задачи связей  $\beta=0.41$ ,  $t=2$ , а для гексагональной (плотнейшей) упаковки частиц  $\beta=1$ ,  $t=3$ . Т.е. зависимость удельного сопротивления композита от доли неразорванных мостиков-связей между частицами никеля вблизи порога протекания имеет вид  $\rho = 1/\sigma = \sigma_0^{-1} \cdot \left(\frac{p-p_c}{p_c}\right)^{-t} = \sigma_0^{-1} \cdot P^{-\frac{t}{\beta}}$ , т.е. скорее всего должна наблюдаться зависимость, близкая к обратной кубической ( $P^{-3}$ ). Автору очевидно следовало указать диапазон «доли связанного кластера», в котором наблюдается линейная зависимость. Также абсолютно необходимо указывать смысл не совсем стандартных терминов при их использовании.

Другим важным замечанием является не совсем соответствующая ситуации скромность автора. Предложенная им методика определения параметров и трехмерного моделирования микроструктуры композитных материалов может иметь важное значение для развития собственно перколяционной теории, причем решения той ее нерешенной задачи, которая имеет важнейшее значение именно для разработки функциональных материалов для ХИТ.

Также нужно заметить, что в разделе 3.2, т.е. при исследовании композитного эффекта в керамических материалах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  используется величина  $x$  в мольных долях, что малоинформативно, композит – это же не молекулярная смесь, а смесь макроскопических частиц, и физический смысл имеет граница между ними и, соответственно, объёмные доли.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают высокой оценки диссертационной работы.

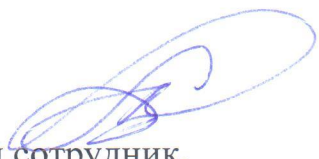
**Заключение.** Диссертационная работа Хрустова Антона Владимировича «Моделирование деградации кермета  $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$  и композитного эффекта в ионной проводимости композитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-}$

La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне.


Диссертационная работа по новизне, актуальности, научному содержанию, проработанности данных и практической значимости удовлетворяет требованиям критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. с изменениями на 11.09.2021, а ее автор, Хрустов Антон Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Соискателем была решена задача установления взаимосвязи между микроструктурой композитных веществ и их измеряемыми свойствами для выявления природы деградационных процессов в никель-керамических анодах и композитного эффекта в материале La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

Диссертационная работа Хрустова А. В. была обсуждена и данный отзыв был одобрен на заседании Ученого совета ИПХФ РАН (протокол № 2 от 24 марта 2022 г.).

Укше Александр Евгеньевич  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,  
Лаборатория твердотельных электрохимических систем,  
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская область, г. Черноголовка,  
пр-т Академика Семенова, д. 1  
+7(903)627-48-40, [ukshe@mail.ru](mailto:ukshe@mail.ru)



Лысков Николай Викторович  
Кандидат химических наук, заведующий отделом  
функциональных материалов для химических источников энергии,  
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская область, г. Черноголовка,  
пр-т Академика Семенова, д. 1  
8 (496) 522-16-14, [lyskov@icp.ac.ru](mailto:lyskov@icp.ac.ru)



04.04.2022