

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа состоит из введения, анализа литературы, описания методик проведения исследований, обсуждению результатов изучения механизмов деградации никель-керамических анодов и композитного эффекта в твердых композитных электролитах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, выводов и списка литературы. Материал изложен на 123 страницах, содержит 72 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 154 наименований. По структуре и объему работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация написана логичным и грамотным научным языком. В целом, представленная работа характеризуется последовательностью изложения, содержит четко поставленную цель и логично выстроенные задачи для ее осуществления. Полученные результаты и их представление свидетельствует о высокой квалификации проделанной работы Хрустовым Антоном Владимировичем. Автореферат диссертационной работы и опубликованные научные статьи отражают ее содержание.

Актуальность темы и направления исследования

Повышенное внимание к теме топливных элементов сегодня обусловлено высокой экологической составляющей и эффективностью процессов получения электроэнергии. Преимуществами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются: возможность замены благородных металлов на никель в анодных электродах, а также использование в качестве топлива водорода низкой степени очистки или синтез-газа. ТОТЭ эксплуатируются при высоких температурах, где наблюдается значительная деградация свойств функциональных материалов, поэтому понимание процессов деградации никелькерамических электродов необходимо для более точных оценок производительности топливного элемента.

На сегодняшний день, использование трехмерного моделирования для анализа электротранспортных свойств недостаточно проработано, поэтому, предложенные в работе Хрустова А.В., подходы обеспечивают существенный вклад в развитие данного научного направления.

Научная новизна

Наибольшей научной новизной и значимостью обладают следующие результаты:

- Выявление скорости основных процессов, приводящих к деградации электропроводности никель-керамических анодов.
- Установление прямой взаимосвязи между деградацией микроструктуры и деградацией электропроводности.
- Впервые обнаружено образование фазы $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ на границах зерен в композите $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, которая обеспечивает увеличение проводимости (композитный эффект)

Введение содержит все необходимые сведения о работе: показана новизна темы исследования, указаны цели и задачи, даны формулировки теоретической и практической значимости полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показан личный вклад диссертанта.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор выбранной области исследования. Рассмотрены работы, посвященные исследованиям деградации микроструктуры и электропроводности композитных никель-керамических анодов при разных условиях. Проанализированы данные о методах, применяющихся для исследования микроструктуры материалов. Подробно рассмотрены имеющиеся в литературе данные о свойствах соединений на основе молибдатов лантана и перспективах применения в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах.

Вторая глава посвящена описанию методов, применяемых для достижения цели и задач, поставленных в работе. Подробно описан комплекс теоретических расчетных методик для определения количественных параметров микроструктуры материалов, воссоздания трехмерной картины микроструктуры и связи микроструктуры с экспериментально измеренной электропроводностью материалов.

Третья глава посвящена описанию результатов диссертационной работы и их обсуждению. Применение разработанных расчетных методик позволило изучить закономерности деградации микроструктуры никель-керамических анодов, выявить процессы, приводящие к деградации, и установить связь между изменениями в микроструктуре и экспериментальными данными по электропроводности.

Степень обоснованности научных выводов и практическая ценность работы

Хрустов А.В. в диссертации использовал 10 методик для анализа физико-химических свойств исследуемых объектов и обработки полученных результатов. В частности, для измерения электротранспортных характеристик - четырехзондовый метод и импеданспектроскопия, для исследования массопереноса в сложных оксидах - метод изотопного обмена кислорода ^{18}O , для

исследования энергетических состояний ионов в композитном электролите - метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для моделирования структуры электродного материала использовалась совокупность методов: растровая электронная микроскопия, дифракция обратнорассеянных электронов, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия. Полученные микрофотографии были оцифрованы, проведено трехмерное моделирование геометрии в программном пакете MatLab и моделирование электропроводности методом конечных элементов в пакете мультифизического моделирования ComsolMultiphysics.

Массив данных, полученных на высокоточных приборах, а также широкий круг современных методик обработки результатов с использованием актуальных программных пакетов, свидетельствуют о высокой степени обоснованности научных выводов. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, согласуются между собой, с литературными данными и имеют очевидную практическую ценность

Вопросы и замечания по содержанию работы

При ознакомлении с диссертационной работой Хрустова А.В. возникли следующие вопросы и замечания:

1. В практической значимости указана оптимизация параметров электрохимических материалов и увеличение эффективности работы ТОТЭ, но в тексте диссертации об этом не упоминается. Какие подходы для улучшения электротранспортных характеристик композитов можно применить на практике, основываясь на результатах вашей научной работы?

2. В диссертации снижение транспортных характеристик в основном связывается с деградацией микроструктуры никелевых керметов. Возможны ли другие разрушительные процессы в материале? Например, растворение водорода в кристаллической структуре никеля (водородное охрупчивание)

3. На Рисунке 33 представлены микрофотографии с растрового электронного микроскопа, трехмерные модели и изометрия моделей микроструктуры никелевой фазы. Если в каждом столбце фотографии объединены, то вызывает вопросы построение модели. Предполагается описание пятен разными размерами окружностей, но такое наблюдается не на всех сечениях модели во второй строке. При моделировании на Рисунке 10 окружности не выходят за пределы пятен.

4. Принимая во внимание результаты, полученные в работе по исследованию композитов состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в качестве кислородпроводящего электролита, можно ли оценить реальные перспективы его применения в высокотемпературных топливных элементах?

Отмеченные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе, которая представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике.

Публикации

Основное содержание диссертации отражено в 10 печатных работах, в том числе в 6 статьях в журналах баз данных Scopus и Web of Science, 4 публикациях в материалах отечественных и зарубежных конференций.

Предложения по расширенному использованию

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в деятельности научно-исследовательских и образовательных организаций, работающих в области электрохимических устройств на твердых электролитах и занимающихся разработкой функциональных материалов для них, в частности Института химии твердого тела УрО РАН, 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).

Заключение

Диссертация Хрустова А.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая выполнена и оформлена на высоком научном уровне, грамотно и логично изложенными результатами, квалифицированно и обоснованно сделанными выводами, достоверность которых не вызывает сомнений; научные результаты имеют фундаментальный характер и безусловную теоретическую и практическую ценность. Объединяющей идеей работы выступает методологическая сторона вопроса, а именно: применение методов изучения микроструктуры композитных материалов, воссоздания трехмерной структуры и расчета физических свойств для изучения разных по природе феноменов в двух разных материалах. Поставленные задачи были успешно решены и получены ценные результаты. Соискателем решена важная научная задача в области твердооксидных топливных элементов: разработаны методики количественного изучения микроструктуры композитных материалов для выявления связи микроструктуры с экспериментально измеренными значениями электропроводности. Установление таких связей позволяет разработать методы для создания новых материалов для электрохимических устройств с заданными характеристиками. Диссертация соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4. «Физическая химия» и отрасли науки. Согласно формуле специальности в работе изучены количественные взаимоотношения между структурой исследованных материалов и их свойствами. Ее содержание отвечает следующим пунктам паспорта специальности: 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».

На основе совокупной оценки таких критериев, как актуальность выбранной темы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна, научная и практическая ценность изложенных материалов, можно утверждать, что представленная диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным в отношении диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук в Положении о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. с изменениями на 11.09.2021, а ее автор, Хрустов Антон Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент Марков Алексей Александрович, кандидат химических наук, специальность 02.00.21 - химия твердого тела, старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»,

Россия, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91.

Тел. (343) 362-31-64

E-mail: markov@ihim.uran.ru

к.х.н., с.н.с


подпись

Марков Алексей Александрович

04.05.2022

Подпись Маркова А.А. заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

к.х.н.


подпись 
печать

Богданова Екатерина Анатольевна