

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хрустова Антона Владимировича на тему «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 диссертационной работы. Разработка новых, в том числе композитных, материалов для создания высокоэффективных электрохимических устройств является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Также актуальны и важны исследования природы процессов деградации свойств функциональных материалов, в частности деградации электропроводности Ni-керамических электродов при длительной эксплуатации в условиях влажной среды и высоких температур. Представленные в данной работе исследования, связанные с изучением природы деградационных явлений и моделированием свойств функциональных материалов для твердооксидных электрохимических устройств, несомненно, актуальны. **Тема** диссертационного исследования соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.) и соответствует заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия.

Целью работы являлось выявление природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ, композитного эффекта в керамических материалах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с использованием методик моделирования микроструктуры и электрической проводимости.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработаны методика определения параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа изображений микрофотографий растровой электронной микроскопии и методика трехмерного моделирования микроструктуры электрохимических материалов;
- выполнено количественное описание параметров микроструктуры (доли фаз, пористости, функций распределения размеров частиц и пор, среднего размера частиц), трехмерное моделирование микроструктуры, расчет проводимости ряда моделей образцов керметов Ni-YSZ и композитов $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$;
- установлены взаимосвязи между параметрами микроструктуры и рассчитанными и измеренными значениями электросопротивления керметов Ni-YSZ, предложены модели для описания деградационных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием комплекса теоретических и экспериментальных методов исследования с применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, современного программного сопровождения, статистической обработкой результатов эксперимента, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей. Физические модели и математический аппарат, используемые в работе, обоснованы и соответствуют задачам исследования. Научные положения и выводы диссертационной работы **достоверны и обоснованы**.

Научная новизна результатов проведенного Хрустовым А. В. исследования заключается:

- в установлении взаимосвязи между экспериментально измеренным относительным электрическим сопротивлением керметов Ni-YSZ и связностью фазы Ni (как параметра микроструктуры для всех исследованных условий);

- в разработке трехмерной модели микроструктуры, связывающей параметры микроструктуры, определяемые из анализа изображений РЭМ, с электропроводностью для керметов Ni-YSZ и композитов на основе молибдатов лантана $(100 - x) \text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 + x \text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$;

- в выявлении отличий (и их причин) в механизме обмена кислорода в индивидуальных оксидах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, как минимум, двух маршрутов диффузии кислорода в композитах молибдатов лантана;

- в обнаружении композитного эффекта в зависимости кислородной проводимости от содержания $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, обусловленного высокой скоростью обмена кислорода газовой фазы на границе между зернами, и связи (композитного эффекта) с коэффициентом диффузии в межфазном слое;

- в доказательстве существования дополнительной высокопроводящей фазы $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в межфазном слое между зернами $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ композита, обуславливающей композитный эффект.

Теоретическая значимость результатов состоит в возможности создания на их основе прогностических моделей деградации керметов Ni-YSZ и разработке приводящих к снижению деградации способов влияния на микроструктуру.

Практическая значимость результатов заключается в том, что разработанные методики определения параметров микроструктуры композитных материалов и трехмерного моделирования микроструктуры позволяют проводить количественную оценку трехмерных параметров микроструктуры для выявления новых корреляций с электрохимическими характеристиками с целью повышения эффективности электрохимических приложений.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, три главы, заключение и библиографический список. Полный объем диссертации состоит из 123 страниц, включая 10 таблиц и 72 рисунка. Библиографический список содержит 154 ссылки.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных по молибдатам лантана, проведено сопоставление их проводимости с известными кислород-ионными проводниками, рассмотрена перспективность их применения в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах. Для композитных Ni-YSZ материалов приведены сведения об их микроструктуре и деградации свойств, рассмотрены данные о связи между микроструктурой и электрохимическими свойствами. Литературный обзор достаточно полно отражает современное состояние научных представлений о рассматриваемых явлениях и материалах.

Во **второй главе** приведены сведения об используемых образцах и методах их исследования; приведены описания разработанных методик исследования микроструктуры электрохимических материалов.

Третья глава состоит из двух разделов. Раздел 3.1 посвящен изучению природы деградационных явлений в керметах Ni-YSZ на основе экспериментальных данных по их

электросопротивлению в течение длительного времени в атмосфере $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ (3, 45 и 80 об. %) при $T = 700, 750$ и 800°C , анализа и моделирования микроструктуры образцов. Раздел 3.2 посвящен выявлению природы композитного эффекта в керамических материалах $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ с кислород-ионной проводимостью. Использованы как экспериментальные методы исследования, так и разработанные соискателем расчетные методики. Результаты разных методик хорошо согласуются между собой. В **заключении** представлены выводы по работе.

Результаты работы Хрустова А.В. были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях. Результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и в 4 тезисах докладов на конференциях различного уровня.

По работе имеются **ряд вопросов и замечаний**:

1. При объяснении деградации Ni-YSZ электрода экспериментально установленное уменьшение массы никеля объясняется испарением, возгонкой, конденсацией. Какие конкретные процессы подразумеваются под этими терминами?

2. Можно ли предположить, какие факторы помимо состава и микроструктуры могут обеспечивать композиционный эффект?

3. Каков предполагаемый состав новой высокопроводящей фазы, выявленной в межфазном слое на границе раздела зерен в соответствии с ее проводимостью? В соответствии с рис. 72 фаза $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ менее проводящая, чем La_2MoO_6 . Зависит ли толщина слоя новой фазы от температуры и времени термической выдержки?

4. Не вполне понятно, как коррелирует распределение потенциала (рис. 68) с зависимостью проводимости от состава, сохраняется ли распределение потенциала для моделей при изменении направления (или это усредненная картина)?

5. По оформлению имеется замечание по нумерации пунктов в разделе «научная новизна» во введении.

В целом материал работы изложен ясно, логично и убедительно, ощущается внутреннее единство исследования и корректность в подходе и обеспечении условий моделирования. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным целям, содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации, содержанию и качеству опубликованных работ.

Сделанные замечания не снижают значимости представленной работы. Существенным достоинством исследования являются предложенные диссертантом подходы к исследованию процессов деградации материалов для электрохимических приложений, заключающиеся в моделировании их микроструктуры и свойств, полученные результаты исследования, их анализ и оригинальная интерпретация. Это способствует пониманию природы ионно-транспортных и деградационных процессов, получению новых материалов или модификации уже используемых с целью повышения их функциональных характеристик и эффективности электрохимических устройств.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Соискателем решена важная научная задача в

области физической химии: разработаны методики определения параметров микроструктуры композитных материалов и выявлены взаимосвязи между микроструктурой исследуемых композиционных материалов и их электропроводностью на примере кермета $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$ и композитов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

Диссертационная работа Хрустова Антона Владимировича на тему «Моделирование деградации кермета $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$ и композитного эффекта в ионной проводимости композитов $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям раздела II п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», а автор работы - Хрустов Антон Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник
лаборатории керамического материаловедения
Института химии - обособленного подразделения
ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»,
д.х.н. (02.00.21 - химия твердого тела), доцент

28 04 2022

Ирина Пийр

167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48;

тел. (821-2)21-99-21;

piyr-iv@chemi.komisc.ru



Подпись заверяю.	<i>Пийр И В</i>
Заведующая канцелярией Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН	
<i>Ряжкова</i>	
<i>28</i>	<i>04</i> 20 <i>22</i> г.