

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ананьева Максима Васильевича «Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время широкое применение нашли твердотельные электрохимические системы конверсии, детектирования, хранения и дистрибуции энергии, основанные на использовании явлений ионной и электронной проводимости в оксидах. В качестве примеров можно привести твердооксидные топливные элементы, сенсоры, катализаторы окисления, кислородные мембраны и др. Рабочие параметры таких устройств в значительной мере определяются кинетикой реакций на межфазных границах. Основные представления, существующие этой области, касаются кислородного обмена со стехиометрическими оксидами, типа твёрдых электролитов на основе диоксида циркония. При этом особенности механизма реакций обмена с более сложными по составу и структуре оксидами остаются неясными. Ещё меньше внимания уделено в литературе процессам обмена водородом. Таким образом, проблематика диссертации М.В.Ананьева посвящённой исследованию механизмов массопереноса в системе «двухатомный газ – оксид» на примере кислорода и водорода и систематизации сведений о кинетике взаимодействия газообразного кислорода и водорода с оксидными материалами, представляется исключительно актуальной.

Структура и основное содержание работы

Текст работы изложен на 391 странице и включает введение, литературный обзор и описание методов эксперимента. Собственно содержание исследования представлено в главах 3-6 (с.161-326). Диссертация завершается общими выводами и списком литературы, содержащем 524 наименования, содержит 22 таблицы и 120 рисунков.

Во введении обосновывается актуальность и формулируется цель работы, ставятся задачи и обосновывается выбор объектов исследования, излагаются аспекты научной новизны работы и возможности практического применения полученных результатов, описывается личный вклад автора и апробация работы на научных конференциях, перечисляются публикации по теме работы и формулируются выносимые на защиту положения.

В главе 1 дано изложение основных положений теории изотопного обмена двухатомных молекул с оксидами. Проведён анализ возможных механизмов обмена кислорода и показано, что в основе различных механизмов обмена кислорода и водорода находится три типа обменных реакций. Рассмотрена статистическая модель, позволяющая учитывать анизотропию адсорбционных центров при описании кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами. Обсуждается влияние неоднородности поверхности, в том числе и для случая композиционных материалов, на процессы адсорбции и инкорпорирования кислорода. Рассмотрены процессы обмена кислородом на трехфазной границе. Анализируется соотношение вкладов объёмной и зернограничной диффузии.

В главе 2 даётся общее описание методов изотопного обмена, анализируются их достоинства и ограничения. Даётся описание использованных в работе установок для изотопного обмена, компонентной базы и особенностей методик проведения экспериментов. Приводятся особенности конструкции оригинальной измерительной ячейки с разделённым газовым пространством. Для подготовки и аттестации образцов используется современная приборная база, реализующая методы рентгеновской дифракции, атомно-эмиссионной и рентгено-флуоресцентной спектроскопии, сорбции, лазерного светорассеяния, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии рассеяния ионов малой энергии.

В главе 3 излагаются и анализируются полученные экспериментальные данные относительно кислородного обмена кислород-ионных электролитов на основе диоксидов циркония и церия, а также галлата лантана. Показано, что введение акцепторной примеси в электролиты на основе ZrO_2 и CeO_2 приводит к росту скорости межфазного обмена кислорода и коэффициента диффузии кислорода. Установлено, что введение донорной примеси кобальта в оксиды на основе $LaGaO_3$ приводит к росту скорости межфазного обмена. Показано, что введение донорной примеси кобальта в оксидах на основе галлата лантана приводит к уменьшению концентрации вакансий кислорода, увеличению электронной составляющей проводимости и росту скорости межфазного обмена кислорода. Установлено, что в ряду кислород-ионных электролитов на основе диоксида циркония, диоксида церия и галлата лантана скорость межфазного обмена кислорода изменяется симбатно с дырочной проводимостью. На основе наблюдаемой корреляции высказано предположение, что в лимитирующей стадии обмена кислород-ионных электролитов участвуют электронные дефекты. Анализ в рамках предложенного автором метода учёта неоднородности поверхности показал, что поверхность плотно спечённых

оксидов $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ и $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ является однородной. Наоборот, для оксидов на основе галлата лантана наблюдается выраженная неоднородность.

В главе 4 рассматривается изотопный обмен со смешанными кислород-ионными и электронно-дырочными проводниками. Показано, что рост концентрации вакансий приводит к изменению соотношения вкладов типов обмена кислорода. Обнаружено, что увеличение концентрации кислородных вакансий способствует увеличению скорости реакции диссоциативной адсорбции кислорода. Поэтому, при низких концентрациях вакансий кислорода лимитирующей обычно является стадия инкорпорирования. На примере $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ показано, что при высоких значениях коэффициента диффузии кислорода возможна конкуренция процессов хемосорбции молекул кислорода на поверхности оксида и их диссоциации. На примере манганитов лантана – стронция показано влияние диффузии по границам зёрен на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы. Установлено, что для оксидов на основе манганита лантана лимитирующей стадией обмена является инкорпорирование кислорода. Показано, что в ряду оксидов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3+\delta}$ ($Me = Ca, Sr, Ba$) уменьшение скорости инкорпорирования может быть связано с отличиями в степени сегрегации катионов ЦЗМ на поверхности замещённых манганитов лантана. Показано, что введение кальция в слоистые никелиты лантана со структурой Раддлесдена – Поппера, приводит к уменьшению скорости межфазного обмена, коэффициента диффузии кислорода и смене лимитирующей стадии обмена кислорода, с диссоциативной адсорбции в $La_2NiO_{4+\delta}$ до инкорпорирования кислорода в $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$. Наблюдаемые изменения объяснены сегрегацией кальция на поверхности оксида, приводящей к уменьшению скорости реакции обмена кислорода между адсорбционным слоем и кислородом решётки оксида. Показана роль неоднородности поверхности, обусловленной различной преимущественной кристаллографической ориентацией зёрен, в кинетике межфазного обмена кислорода.

В главе 5 представлены результаты исследований изотопного обмена на границах газовой фазы, электролита и электродного материала. Для анализа данных разработана модель кинетики обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами, учитывающая стадии обмена между формами кислорода в адсорбционном слое и на трехфазной границе. На основе предложенной модели установлены закономерности влияния протяжённости трехфазной границы в композитах LSM–YSZ на кинетику межфазного обмена кислорода. Показано, что наряду с доминирующим процессом диссоциативной адсорбции на кинетику обмена оказывает влияние стадия обмена между формами кислорода в адсорбционном слое LSM и на трехфазной границе. Предложена

модель, позволившая описать зависимости скорости межфазного обмена кислорода от состава композита, объяснить смещение максимума на этих зависимостях с температурой и давлением кислорода, а также преобладание r1- типа обмена кислорода. Проведённый анализ позволил выделить вклады процессов поверхностной диффузии фазы LSM и взаимной диффузии катионов в общий процесс эволюции микроструктуры композиционного материала LSM–YSZ. Разработана конструкция вакуумной ячейки с разделённым газовым пространством для проведения исследования влияния напряжения на электрохимической ячейке на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с системой «электрод – электролит». Показано, что зависимость скорости межфазного обмена кислорода на платиновом электроде от давления кислорода в условиях равновесия проходит через максимум, что коррелирует с зависимостью поляризационной проводимости платинового электрода. На примере электрохимической ячейки Pt | YSZ | Pt установлено, что скорость межфазного обмена кислорода увеличивается с ростом отрицательного потенциала на электроде. Показано, что кинетика обмена кислорода электрохимической ячейки Pt | YSZ | Pt с кислородом газовой фазы принципиально отличается в зависимости от знака заряда электрода. При отрицательно заряженном электроде процесс обмена с кислородом газовой фазы протекает по одностадийному механизму диссоциативной адсорбции r1-типа с участием двух форм кислорода на поверхности платинового электрода с разной энергией связи. При положительно заряженном электроде предполагается существенная роль границы между газовой фазой и электролитом в кинетике взаимодействия электрохимической ячейки с кислородом газовой фазы.

В главе 6 приводятся результаты изучения изотопного обмена с протонпроводящими оксидами со структурой перовскита. Рассчитаны значения коэффициентов обмена и диффузии кислорода. Показано, что лимитирующей стадией является межфазный обмен между формами кислорода в адсорбционном слое и на поверхности в составе кристаллической решётки оксида. Развита методика эксперимента по изотопному обмену водорода. На примере допированного скандата лантана экспериментально обнаружены термодинамический и кинетический изотопные эффекты растворения водорода. Обсуждаются причины неоднородности распределения форм водорода на поверхности оксидного материала. Показано, что лимитирующей стадией является обмен между формами водорода в газовой фазе и в адсорбционном слое протонпроводящего оксида. На основе найденных значений ионной проводимости и чисел переноса протонов,

рекомендовано использовать скандат лантана-стронция в качестве протонпроводящего проводника для электрохимических устройств, работающих в диапазоне 500–600 °С.

Научная новизна результатов диссертационной работы

В представленном исследовании впервые систематизированы сведения о возможных механизмах взаимодействия кислорода и водорода. Развита представления о роли акцепторных и донорных примесей, а также электронно-дырочных дефектов в кинетике взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами. Впервые на ряде оксидов со смешанной проводимостью показана взаимосвязь кислородных вакансий и катионной сегрегации с механизмом кислородного обмена. Разработана статистическая модель для описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами с учётом неравноценности адсорбционных центров. Для описания свойств адсорбционных центров на поверхности оксидов впервые предложено использовать параметр неоднородности. Разработана модель для описания кинетики изотопного обмена кислорода газовой фазы с композиционными материалами с учётом обмена на трехфазной границе. Впервые экспериментально обнаружены кинетический и термодинамический изотопные эффекты растворимости газообразного несвязанного водорода в протонпроводящих оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$. Показана роль различных маршрутов диффузии кислорода в транспорте кислорода на примере поликристаллических образцов оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$, $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-x/2}$ и $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$. Разработана методика использования изотопного обмена кислорода в длительных экспериментах, например, исследования кинетики деградации материалов. Разработана методика изотопного обмена кислорода в условиях электрохимической поляризации исследуемого объекта и показано влияние потенциала электрода в электрохимической ячейке $\text{O}_2, \text{Pt} | \text{YSZ} | \text{Pt}, \text{O}_2$ на кинетику обмена кислорода газовой фазы.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов основана на использовании современной высокоточной исследовательской и контрольно-аналитической аппаратуры, подтверждается статистическим анализом расчётных значений скоростей обмена и коэффициентов диффузии и сравнением с литературными данными.

Практическая значимость полученных результатов

Практическая значимость проведённого исследования в первую очередь заключается в разработанных автором подходах и моделях, которые позволяют прогнозировать свойства

оксидных электрохимических материалов. Ряд положений главы 1 может быть использован при организации учебного процесса по специальностям химического и материаловедческого профиля. Кроме того, полученные сведения о микроструктуре, режимах синтеза и формирования исследованных оксидов могут быть использованы при разработке электрохимических устройств.

Публикации и апробация работы

По результатам работы опубликовано 26 статей в российских и международных журналах, рекомендованных ВАК, 4 патента, 5 авторских свидетельств на программные средства, 2 монографии, одно учебно-методическое пособие и более 60 тезисов докладов научных мероприятий различного уровня.

Замечания по диссертационной работе

При изучении работы и чтении реферата обнаружено несколько технических ошибок. Так, в тексте отсутствует рисунок 1.6, под номером 1.15 следуют два разных рисунка, рисунок 4.2 на стр.211 следует за рисунком 4.6 на стр.209, на стр.225 пропущен предлог «с» в строке 8, на стр.226 предлог «с» использован перед словом «скорость», на стр.259 использование знака «:» не соответствует грамматическим правилам. В ряде случаев используются неудачные формулировки, например, «...иными словами, стоило изменить давление в контуре, образец сразу же «реагировал» на эту смену.....» (стр.226).

Заключение (выводы о работе)

Диссертационная работа М. В. Ананьева представляет собой законченное, выполненное на высоком научном уровне, исследование по актуальной теме. В диссертации разработаны и экспериментально подтверждены положения, совокупность которых можно квалифицировать как значительное научное достижение, связанное с развитием представлений о механизме обмена кислорода и водорода газовой фазы с оксидными материалами. Основные результаты опубликованы в научных журналах из списка ВАК (26 статей), доложены на многих российских и международных конференциях. Практическую значимость работы подтверждает наличие 4-х патентов и 5-ти авторских свидетельств, полученных в процессе ее выполнения. Автореферат отражает содержание диссертации. По актуальности, новизне, достоверности и научной значимости полученных результатов работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от

24.09.2013 № 842, и ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

В. Л. Кожевников



Сведения об официальном оппоненте

Кожевников Виктор Леонидович
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор,
директор Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
Адрес: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
Телефон: (343) 374-52-19
Факс: (343) 374-44-95
Эл. почта: kozhevnikov@ihim.uran.ru

« 4 » октября 2016 г.



Подпись Виктора Леонидовича Кожевникова удостоверяю
Г. С. Волкова

Дата 07.10.2016 Подпись Г. С. Волкова