

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.1.222.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 17 апреля 2024 г. № 8

О присуждении Мищенко Денису Давыдовичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Эволюция структуры и кислородного состава перовскитоподобных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в рабочих условиях катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 7 февраля 2024 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Мищенко Денис Давыдович, 29 мая 1997 года рождения, в 2021 году окончил с отличием магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2024 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по научной специальности 1.4.4. «Физическая химия». Работает младшим научным сотрудником в Центре коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального

государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических методов исследования и в отделе синхротронных исследований Центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук Шмаков Александр Николаевич, ведущий научный сотрудник отдела синхротронных исследований Центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Попов Виктор Владимирович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник кафедры «Физика твердого тела и наносистем», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»;

2. Брагина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории материалов и технологий водородной энергетики, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), г. Екатеринбург, в своём положительном отзыве, подписанном

Сунцовым Алексеем Юрьевичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории ионики твердого тела ИХТТ УрО РАН, указала, что «В данной работе рассматриваются некоторые перспективные подходы к допированию базовых никелатов (La, Pr, Nd), которые имеют потенциал исправить основные недостатки данных оксидов, что обуславливает актуальность данной диссертационной работы. <...> Научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость работы обусловлены проведенным впервые систематическим исследованием кристаллической структуры в корреляции с содержанием кислорода в допированных никелатах редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в области температур 500-700 °С и газовых средах с различным парциальным давлением кислорода. <...> Следует отметить, что в работе использовался комплекс высокоточных современных и апробированных физических и физико-химических методов исследования, поэтому достоверность результатов не вызывает сомнений. <...> Подтверждением высокого уровня работы является публикация полученных результатов в виде пяти статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень международных систем научного цитирования Scopus и Web of Science, включая высокорейтинговый Journal of Alloys and Compounds. Следует отметить, что в большинстве работ соискатель является первым и отправляющим автором, что указывает на важную роль соискателя в процессе подготовки и публикации работы. Результаты диссертационного исследования в полной мере апробированы на 5 международных и всероссийских конференциях. Содержание опубликованных работ достаточно полно отражает суть диссертационного исследования. Автореферат по структуре и содержанию соответствует основным разделам диссертации. <...> На основании вышеизложенного, диссертация Мищенко Дениса Давыдовича «Эволюция структуры и кислородного состава перовскитоподобных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в рабочих условиях катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента» представляет собой полноценную и завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение в области высокотемпературного электрокатализа и водородной энергетики.

В данной работе предложен подход, позволяющий сделать вывод о применимости потенциального катодного материала в среднетемпературном твердооксидном топливном элементе. Результаты работы могут быть полезными для разработки методики исследования кристаллических кислородных проводников, в рамках решения задач «зеленой энергетики» и катализа. <...> Представленная работа соответствует п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов», п.9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», п.12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. – «Физическая химия». Данная диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции). Таким образом, автор диссертационной работы, Мищенко Денис Давыдович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия»».

Соискатель имеет 38 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 5 работ, также опубликовано 5 тезисов докладов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 10 печатных листов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Pikalova E., Sadykov V., Sadovskaya E., Yermeev N., Kolchugin A., Shmakov A., Vinokurov Z., Mishchenko D., Filonova E., Belyaev V. Correlation between

Structural and Transport Properties of Ca-Doped La Nickelates and Their Electrochemical Performance // Crystals. – 2021. – V. 11. – № 3. – 297.

2. Maksimchuk T., Filonova E., Mishchenko D., Ereemeev N., Sadovskaya E., Bobrikov I., Fetisov A., Pikalova N., Kolchugin A., Shmakov A., Sadykov V., Pikalova E. High-Temperature Behavior, Oxygen Transport Properties, and Electrochemical Performance of Cu-Substituted $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{NiO}_{4+\delta}$ Electrode Materials // Applied Sciences. – 2022. – V. 12. – № 8. – 3747.

3. Mishchenko D., Vinokurov Z., Gerasimov E., Filonova E., Shmakov A., Pikalova E. Unusual Lattice Parameters Behavior for $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ at the Temperatures below Oxygen Loss // Crystals. – 2022. – V. 12. – № 3. – 344.

4. Mishchenko D.D., Arapova M.V., Bepalko Y.N., Vinokurov Z.S., Shmakov A.N. *In situ* XRD and TGA/DTA study of multiphase La- and Nd-substituted Pr_2NiO_4 under IT-SOFC cathode operating conditions // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 967. – 171693.

5. Mishchenko D.D., Arapova M.V., Shmakov A.N. In Situ Synchrotron XRD Study of the Pr–Ce–Ni–O System // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – V. 17. – № 6. – P. 1302–1312.

На автореферат и диссертацию поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН) от кандидата технических наук Соловьева Андрея Александровича, содержит замечание:

- Из автореферата непонятно, как полученные с помощью метода *in situ* рентгеновской дифракции результаты изучения никелатов редкоземельных элементов соотносятся с другими исследованиями этих материалов (измерением проводимости, каталитической активности). Существует ли подтверждение того, что найденные оптимальные составы и уровни допирования будут оптимальными и в реальном топливном элементе?

2. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) от доктора химических наук Лященко Ларисы Прохоровны, содержит пожелание:

- Желательно использовать в исследованиях метод ЭСХА для прямого определения валентного состояния церия в продуктах реакции.

3. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) от доктора химических наук Шубина Юрия Викторовича и кандидата химических наук Рудневой Юлии Владимировны, содержит вопросы и замечания:

- В работе проведен подробный анализ профилей дифракционных пиков для получения информации об уровне микронапряжений и размерах областей когерентного рассеяния (ОКР). Однако, исследуемыми объектами являются твердые растворы. Для образцов в таких системах характерны локальные отклонения по составу от среднего, что дает значительный вклад в уширение дифракционных пиков. Убедительных доказательств абсолютной гомогенности образцов по объему частиц и по отдельным частицам в работе не приводится.
- На рисунке 1а приведены четыре зависимости параметров кристаллической решетки образца от температуры, обозначенные как «нагрев, а», «охлаждение, а», «нагрев, с», «охлаждение, с». Отсутствие дополнительного пояснения обозначения зависимостей в тексте автореферата и в подписи к рисунку вкуче с близким расположением частей а и б рисунка 1 существенно затрудняют восприятие этой информации.
- Чем обусловлен выбор в качестве допантов элементов Са (в случае $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$) и Cu (в случае $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$)?
- Ставилось ли целью достижение фазового равновесия в эксперименте по уточнению занятости кислородных позиций для образцов $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

после высокотемпературного отжига? Двухчасового отжига для этого может быть недостаточно.

- Предпринимались ли попытки получения и исследования фазового-однородных образцов $\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$?

4. Из Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) от доктора химических наук Шляхтиной Анны Викторовны, содержит вопросы и замечания:

- Почему образцы $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$ находятся в метастабильном состоянии после синтеза? Может ли это состояние быть связано с выбранным методом синтеза?
- Из Рис.4 неясно, что означает O_{eq} .
- Для системы $(\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}, x = 0,0; 0,5; 1,0)$ наблюдалось ли уменьшение фазовой неоднородности при изменении x ?
- Возможно, существует допант, способный подавить обратимый фазовый переход $Fm\bar{3}m \leftrightarrow I4/m\bar{3}m$ у $\text{PrNdNiO}_{4+\delta}$ в температурном интервале 480-510 °С? Присутствие обратимого низкотемпературного перехода приводит обычно к постепенному механическому разрушению керамики.

5. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) от доктора технических наук Мостовщикова Андрея Владимировича, содержит вопросы и замечания:

- Несмотря на достаточно подробное описание синтеза образцов и изучение эволюции структуры при термоциклировании образцов, по результатам выполненных исследований в работе не предложен единый механизм протекания процессов на уровне последовательности элементарных физико-химических явлений (в том числе реакций). Вместе с тем это было бы полезно для обобщения всех полученных результатов и выведения общих закономерностей процессов.
- Каковы перспективы практического применения полученных результатов?

6. Из Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» от члена-корреспондента РАН, доктора химических наук Антипова Евгения Викторовича и кандидата химических наук Истомина Сергея Яковлевича, содержит вопросы и замечания:

- К сожалению, в автореферате часто не хватает важных деталей, которые, вероятно, присутствуют в тексте диссертации. Например, аномальное поведение параметров элементарной ячейки фазы $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$ при термоциклировании диссертант связывает с “изменением структурного состояния междоузельного кислорода” (стр. 14). Непонятно почему не приводятся данные по уточнению кристаллической структуры, которые могли бы доказать это утверждение. Или для $\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$, $y = 0-0.4$, $\Delta y = 0.1$ было проведено уточнение заселенностей кислородных позиций в структуре по данным нейтронографии, но сравнение полученного из уточнения кислородного содержания фазы и из данных химического анализа (иодометрического титрования), не проводится. Также на стр. 18 утверждается “Значения объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) для всех образцов попадают в диапазон соответствия с популярными электролитами СТ-ТОТЭ ($8-12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в независимости от условий экспериментов”. Но в тексте автореферата отсутствуют какие-либо величины КТР для изученных образцов. Для $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ та же история: утверждается, что “использование данных материалов в качестве катода СТ-ТОТЭ затруднительно, так как это приведет к механической недолговечности элемента из-за несоответствия с ОКТР популярных электролитных материалов...” (стр. 19), но экспериментальных величин КТР для своих образцов не приводится.
- В автореферате встречаются сленговые слова и выражения. Например, на стр. 17 вместо словосочетания “инертный газ” дважды написано “инерт” (“Разница в кислородном составе между фазами после термоциклирования в инерте может быть обусловлена...” и “... (нагрев на воздухе после инерта)...”). Еще одно

замечание связано с используемым названием метода Печини, который диссертант в тексте упорно называет методом Пекини.

7. Из Сколковского Института науки и техники от кандидата химических наук Красникова Дмитрия Викторовича, содержит вопросы и замечания:

- Несмотря интересные результаты по измерению параметров a , b и c (рисунок 7 и соответствующий текст), визуализация подобных изменений в кристалле, равно как и причина разных изменений параметров опущена.
- Из описания рисунка 3 и соответствующего текста непонятно для какого материала приведена микрофотография ПЭМ.

8. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора химических наук Болдыревой Елены Владимировны, содержит пожелание:

- На основании полученных результатов было бы полезно подготовить обобщающую публикацию, с акцентом на методических аспектах проведенных дифракционных исследований, направив ее в один из профессиональных кристаллографических журналов, посвященных анализу материалов, чтобы результаты работы могли стать более доступными для обсуждения и использования не только разработчиками материалов, но и теми исследователями, которые профессионально применяют и развивают методы дифракционных исследований нестехиометрических, дефектных материалов в условиях, воспроизводящих реальные условия эксплуатации.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается высоким уровнем проводимых в ней исследований в различных областях химии, включая такие разделы физической химии, как высокотемпературный электрокатализ и физические методы исследования. Выбор в качестве оппонента д.х.н. Попова Виктора Владимировича обосновывается его высокой квалификацией в области исследования кристаллической и локальной структуры твердофазных сложных оксидов, обладающих кислород-ионной

проводимостью. Выбор в качестве оппонента к.х.н. Брагиной Ольги Анатольевны обосновывается ее высокой квалификацией в области исследования кристаллической структуры и свойств сложных оксидов со структурой перовскита для катодов твердооксидных топливных элементов и кислород-проводящих мембран.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые проведено комплексное исследование динамики изменения структуры и кислородного состава никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера 1-го порядка, в условиях, приближенных к рабочим для катода среднетемпературного (500-700 °С) твердооксидного топливного элемента, с использованием в качестве основного метода исследования *in situ* порошковой рентгеновской дифракции;

установлено, что метастабильное состояние образцов Са-замещенных никелатов лантана, обусловленное неравновесным кислородным составом, может релаксировать без изменения кислородного состава и с изменением кислородного состава в разном температурном диапазоне. Показаны различия в дефектной структуре образцов в метастабильном состоянии и после релаксации данного состояния;

методом нейтронной порошковой дифракции показано частичное перераспределение кислорода между апикальной и междуузельной позицией после высокотемпературной обработки на воздухе в серии Са- и Си-созамещенных никелатов неодима, что приводит к сосуществованию небольшого количества междуузельных анионов кислорода и кислородных вакансий;

обнаружена фазовая неоднородность в серии La- или Nd-замещенных никелатов празеодима, обусловленная формированием дополнительных изоструктурных фаз с различным содержанием редкоземельных катионов. Показано значительное улучшение долгосрочной термической стабильности никелата празеодима в рабочих условиях катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента при допировании La больше 25 мол. % и Nd больше 50 мол. %;

установлено преимущественное формирование смешанных $(Pr,Ce)O_{2-\delta}$ оксидов со структурой кубического флюорита в системе Pr-Ce-Ni-O. Показана потенциальная неприменимость материалов данной серии в качестве катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента вследствие несоответствия коэффициентов теплового расширения фаз $(Pr,Ce)O_{2-\delta}$ коэффициентам теплового расширения используемых электролитных материалов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлено влияние различных стратегий допирования на структурные характеристики никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера 1-го порядка;

представлены данные об эволюции структуры и кислородного состава допированных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в температурном диапазоне 30-700 °С в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученные структурные данные могут быть использованы для дальнейшей модификации состава никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) с целью улучшения свойств, важных для материала катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента, на основе выведенных в данной работе как общих для всех исследуемых никелатов закономерностей, так и частных особенностей для конкретного изучаемого состава.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением современного оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров. Данные характеризуются воспроизводимостью и согласованностью с результатами, полученными различными физико-химическими методами исследования. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по исследованиям материалов на основе никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера 1-го порядка, в качестве потенциальных катодных материалов среднетемпературного твердооксидного топливного элемента;

корректно использованы результаты, полученные ранее другими авторами, которые были процитированы в данной работе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит:

в участии в постановке задач, разработке плана научно-исследовательской работы;

в непосредственном проведении всех дифракционных экспериментов, представленных в данной работе, включая рентгенодифракционные эксперименты в режиме *in situ* и эксперименты по нейтронной дифракции;

в обработке, интерпретации и обсуждении полученных экспериментальных данных;

в подготовке статей для публикации и представлении результатов диссертационной работы на всероссийских и международных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Талзи Евгения Павловича вопрос о том, как из результатов проведенных исследований можно определить материалы, перспективные в качестве катодных, а также, какие именно подходы к допированию, исследуемые в данной работе, привели к улучшению свойств катодных материалов;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопрос об обосновании применения синхротронного излучения в данной работе: чем результаты, полученные с применением синхротронного излучения лучше, чем результаты, которые возможно получить с применением рентгеновской трубки в качестве источника излучения, и

вопрос о том, какие данные удалось получить с применением синхротронного излучения, получение которых на обычной рентгеновской трубке затруднительно;

от д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича вопрос о характеристике планарных дефектов после релаксации метастабильного состояния образца $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{NiO}_{4+\delta}$ при разной температуре: в одном случае образуются ориентированные планарные дефекты, а в другом случае они, получается, являются разориентированными, однако планарный дефект в любом случае имеет какую-то ориентацию, собственно, вопрос, как эти два случая различались в работе;

от д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича вопрос о том, связана ли наблюдаемая в ходе работы фазовая неоднородность для образцов La- или Nd-замещенных никелатов празеодима с различием в кислородном составе между изоструктурными фазами с разными параметрами элементарной ячейки, или с разным химическим составом по катионам;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопросы о том, как определялось содержание нестехиометрического кислорода δ , и о том, какая точность определения значения δ методом ТГА;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопросы о том, как проводилось допирование медью Ca-замещенного никелата неодима, какое соединение использовалось в качестве источника меди, в каком зарядовом состоянии медь входила в твердый раствор, а также возможно ли при используемых температурах в ходе экспериментов переход состояния меди из состояния $2+$ в $1+$;

от к.ф.-м.н. Герасимова Евгения Юрьевича вопрос о том, возможно ли стабилизировать состояние для образцов La- или Nd-замещенных никелатов празеодима, при котором наблюдалось сосуществование ромбической и тетрагональной фазы;

от к.ф.-м.н. Герасимова Евгения Юрьевича вопрос о том, возможно ли в теории получить однофазный Ce-замещенный никелат празеодима;

от д.х.н. Адонина Николая Юрьевича вопрос о том, каким способом детектировался сигнал в ходе *in situ* рентгенодифракционных исследований, как

происходил выбор диапазона съемки, являлся ли фиксируемый диапазон съемки по 2θ достаточным для достижения исследовательских задач;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопрос о возможном влиянии радиационного воздействия в процессе проведения *in situ* рентгенодифракционных экспериментов на свойства исследуемых материалов, которые имеют значение для функционирования катодного материала среднетемпературного твердооксидного топливного элемента. Отдельно была отмечена необходимость изучения возможного влияния радиационного воздействия на структуру и функциональные свойства материалов в качестве методического замечания;

Соискатель Мищенко Д.Д. согласился с замечаниями, дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н. Талзи Евгения Павловича пояснил, что допированный кальцием никелат лантана (5 мол. %) обладает высокими характеристиками кислородного транспорта: данный вывод был сделан на основе поведения параметров элементарной ячейки данного образца в процессе термоциклирования в средах с различным парциальным давлением кислорода, поэтому данный материал представляет интерес как потенциальный катодный материал. Также указал, что по результатам исследования допирование La или Nd никелата празеодима привело к значительному увеличению долгосрочной термической стабильности в рабочих условиях катода, следовательно, данные образцы являются перспективными в качестве материалов катода.

По поводу вопросов д.х.н. Толочко Бориса Петровича пояснил, что основным преимуществом использования синхротронного излучения, применительно к данной работе, является большая интенсивность синхротронного излучения по сравнению с излучением рентгеновской трубки, что позволяет проводить исследования со значительно лучшим временным разрешением. В частности, это позволило зафиксировать сосуществование ромбической и тетрагональной фазы для серии La- или Nd-замещенных никелатов празеодима в температурной диапозоне фазового перехода $Fmmm \leftrightarrow I4/mmm$. По поводу возможного влияния радиационного

воздействия пояснил, что в ходе экспериментов использовались фотоны с максимальной энергией ≈ 12 кэВ, что является недостаточной энергией для оказания радиационного влияния со значительным влиянием на структурные и функциональные свойства высокотемпературной керамики, изучавшейся в данной работе.

По поводу вопросов д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича пояснил, что в случае высокотемпературной релаксации на микрофотографиях образца наблюдаются планарные дефекты с высокой концентрацией вдоль определенного направления, однако после низкотемпературной релаксации на микрофотографиях нельзя однозначно наблюдать концентрацию планарных дефектов вдоль какого-либо направления. К тому же, различие между этими двумя состояниями было проведено не только на основании микрофотографий, но и на основании различий в дифракционных картинах: после низкотемпературной релаксации наблюдалось анизотропное уширение дифракционных пиков с большим индексом Миллера l , а после высокотемпературной такого уширения не происходило. По поводу причины фазовой неоднородности пояснил, что по итогам работы высказано предположение, что изоструктурные фазы в образцах имеют разный катионный состав, который приводит также и к различному кислородному составу, что можно наблюдать по значительному различию параметров элементарной ячейки изоструктурных фаз после термоциклирования в инертной среде.

По поводу вопросов д.х.н. Коренева Сергея Васильевича пояснил, что значение кислородной нестехиометрии δ определялось методом ТГА после проведения полного восстановления никелатов редкоземельных катионов до трехвалентных оксидов и металлического никеля на основании потери массы в виде паров воды, количество которой связано со значением δ через уравнение реакции. Ошибка определения δ методом ТГА составила 0,01. Еще одним способом определения значения δ в данной работе являлось уточнение заселенностей кислородных позиций в кристаллической структуре по данным нейтронной порошковой дифракции. По поводу установления зарядового состояния меди пояснил, что такая задача в ходе работы не ставилась.

По поводу вопросов к.ф.-м.н. Герасимова Евгения Юрьевича пояснил, что попытки стабилизировать состояние, при котором сосуществует тетрагональная и ромбическая фазы, не предпринимались, однако, в теории, данное состояние можно стабилизировать, закалив образец из температурной области фазового перехода до комнатной, однако это может привести к изменению соотношения между тетрагональной и ромбической фазой. По поводу возможности синтеза однофазного Се-замещенного никелата празеодима пояснил, что синтез методом Печини не приводит к образованию однофазного Се-замещенного никелата празеодима, так как катионы Се в условиях синтеза находятся преимущественно в зарядовом состоянии $4+$, для которого характерна координация с к.ч. 8, поэтому они образуют фазу кубического флюорита, в то время как позиция редкоземельного катиона в структуре Раддлесдена-Поппера 1-го порядка имеет к.ч. 9.

По поводу вопросов д.х.н. Адонина Николая Юрьевича пояснил, что детектор, использовавшийся при проведении *in situ* рентгенодифракционных исследований, имеет диапазон захвата по 2θ 30° , и что накопление сигнала происходит одновременно во всем диапазоне измерения, который определялся длиной волны используемого излучения, а также структурой исследуемых соединений. Правильный подбор положения детектора во время эксперимента позволил решить задачи по определению структурных изменений при проведении *in situ* рентгенодифракционных исследований.

На заседании 17 апреля 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Мищенко Д.Д. ученую степень кандидата химических наук за решение задачи установления структурных особенностей и их связи с изменением кислородного состава допированных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера 1-го порядка, в условиях, приближенным к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Мищенко Д.Д. полностью соответствует

требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» – 15, «против» – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета,
д.х.н.

Николай Юрьевич Адонин

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

17.04.2024