

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Попова Виктора Владимировича

на диссертационную работу Мищенко Дениса Давыдовича «Эволюция структуры и кислородного состава перовскитоподобных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в рабочих условиях катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия»

1. Актуальность темы исследования.

Поиск эффективных и функциональных материалов для выработки и хранения электроэнергии стал одним из основных направлений исследований в области энергетики во всем мире. Сложные оксиды (как соединения, так и твердые растворы), в состав которых входят катионы редкоземельных элементов (РЗЭ) и ряда переходных металлов, являются весьма перспективными для создания новых потенциальных электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Привлекательными особенностями данного семейства являются их низкая стоимость, относительная простота синтеза, невысокая токсичность, возможное наличие нескольких степеней окисления и кислородных вакансий, обеспечивающее хорошие электрофизические свойства (в частности высокую кислород-ионную проводимость). В этом плане большой интерес представляют никелаты РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Данные никелаты активно исследуются с 1990-х годов как потенциальные катодные материалы среднетемпературных ТОТЭ (СТ-ТОТЭ).

В связи с этим диссертационная работа Мищенко Д.Д., посвященная изучению влияния модифицирования элементного состава (допирования) никелатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), относящихся к фазам Раддлеса-Поппера (Р-П) 1-го порядка, на их структурные характеристики в условиях, приближенным к рабочим для катода СТ-ТОТЭ, безусловно является весьма актуальной.

2. Новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертационная работа, представленная на защиту Мищенко Д.Д., имеет **научную новизну**, а именно:

1) Впервые были проведены исследования особенностей поведения параметров элементарной ячейки при термоциклировании (до 700°C) никелатов РЗЭ (La, Pr, Nd) попеременно в среде воздуха и инертного газа методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции с использованием как рентгеновской трубки, так и источника синхротронного излучения.

2) Впервые с использованием времяпролетной порошковой нейтронной дифракции было показано перераспределение кислорода между апикальной и междоузельной кислородной позицией после высокотемпературной обработки Са- и Си-созамещенных никелатов неодима на воздухе.

3) В результате работы были выявлены, описаны и систематизированы структурные эффекты, происходящие с допированными никелатами РЗЭ (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Р-П 1-го порядка, в рабочих условиях катода СТ-ТОТЭ.

Практическая значимость:

Полученные диссертантом результаты могут быть использованы для дальнейшей модификации состава никелатов РЗЭ (La, Pr, Nd) с целью улучшения их эксплуатационных свойств, важных для материала катода СТ-ТОТЭ.

Результаты работы могут быть использованы для разработки методологии исследования широкого круга кислородных проводников методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции, направленной на оценку кислородной подвижности и активности того или иного кислородного проводника в электрохимических или каталитических процессах.

Достоверность приведенных результатов не вызывает сомнений. Используемые автором методы исследования (рентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения, порошковая времяпролетная нейтронная дифракция высокого разрешения, масс-спектрометрия, ТГА/ДСК, ПЭМ высокого разрешения) позволили получить полную и достоверную картину о фазовых и структурных изменениях, происходящих с никелатами РЗЭ в условиях, приближенных к рабочим для катода СТ-ТОТЭ.

Обоснованность научных выводов базируется на использовании широкого набора взаимодополняющих физико-химических методов анализа, а также хорошей согласованности полученных результатов как между собой, так и с имеющимися литературными данными.

3. Краткая характеристика основного содержания диссертации и автореферата.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка опубликованных работ и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 17 таблиц, 49 рисунков. Список литературы состоит из 259 наименований.

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, выбор объектов и основного экспериментального метода исследования; обсуждается

степень разработанности темы исследования; сформулированы цель и задачи работы; изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; обозначен личный вклад автора; указаны степень достоверности и апробация результатов исследования, структура и объем работы.

В **Главе 1** (литературный обзор) описан принцип работы ТОТЭ, обозначены сложности, связанные с подбором катодного материала для СТ-ТОТЭ в рабочем диапазоне температур (500-700 °С). Описаны структурные особенности никелатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Приведен обзор исследований, посвященных изучению электронной проводимости этих никелатов, а также исследований в тестовых ячейках СТ-ТОТЭ в качестве катодных материалов. Рассмотрены литературные данные о перспективных стратегиях допирования никелатов РЗЭ с целью улучшения свойств, имеющих важное значения для материалов катода СТ-ТОТЭ. Определены подходы для достижения цели данной работы и пути решения поставленных задач.

В **Главе 2** (методическая часть) описана аппаратура, используемая при проведении *in situ* дифракционных экспериментов, обозначены подходы к обработке получаемых экспериментальных данных. Представлены методы определения кислородной нестехиометрии фаз Р-П 1-го порядка.

В **Главе 3** приведено описание полученных в рамках работы результатов и их обсуждение. Раздел **3.1** посвящен исследованию $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и Ca-замещенных соединений $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 < x < 0,4$; $\Delta x = 0,1$). Раздел **3.2.** посвящен исследованию $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$ и Cu-замещенных $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($0 < y < 0,4$; $\Delta y = 0,1$). Часть образцов данной серии изучалась времяпролетной порошковой нейтронной дифракцией высокого разрешения. Раздел **3.3.** посвящен исследованию La- или Nd-замещенных $\text{Pr}_{2-x}(\text{La}/\text{Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 < x < 1,0$). Раздел **3.4** посвящен исследованию Ce-замещенных $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0,1 < x < 1,0$).

В **Заключении** диссертантом приведены обоснованные выводы по результатам представленной исследовательской работы.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых рецензируемых журналах (4 статьи в журналах с Q1 и Q2), входящих в перечень международных систем научного цитирования Scopus и Web of Science, а также в материалах российских и зарубежных конференций (5 тезисов докладов).

Содержание автореферата

Автореферат изложен на 24 страницах, содержит 1 таблицу, 7 рисунков и полностью соответствует основным положениям диссертационной работы.

В автореферате отражены основные результаты исследования, представлены выводы и приведен список публикаций автора.

4. Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. В диссертации подробно исследована эволюция структуры и кислородного состава перовскитоподобных никелатов РЗЭ в рабочих условиях катода СТ-ТОТЭ. Сделаны выводы о наиболее перспективных составах материалов, пригодных для практического применения. Однако, на мой взгляд, в работе отсутствует следующий логический шаг. А именно, определение электропроводности предложенных диссертантом оптимальных материалов, т.е. отсутствует завершающее звено в цепи «состав – структура – свойства».

2. В п. 1.8.3 (с. 35) диссертант обосновывает возможные границы внедрения катионов Ce^{4+} в структуру никелата празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. При этом априори делается предположение о степенях окисления катионов Ce^{4+} и Pr^{3+} , хотя оба катиона могут иметь переменную степень окисления, т.е. +3 и +4. Кроме того в одном соединении возможно наличие доли какого-то из вышеуказанных катионов как со степенью окисления +3, так и +4. В связи с этим было бы хорошим дополнением в работе определение реальной степени окисления (а также возможной доли) катионов Pr и Ce в соединениях $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $(\text{Pr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_{2-\delta}$ с использованием метода XANES.

3. Диссертант определяет величину кислородной нестехиометрии (δ) методом ТГА. В литературе для этих целей описан и другой широко распространенный метод – йодометрия. Более того, в работе [RSC Adv. 5 (2015) 2486-2492] описано использование и сравнение результатов определения величины δ , полученных обоими методами в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. Поэтому, было бы логичным провести аналогичное сравнение и для исследуемых соединений $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{NiO}_{4+\delta}$, поскольку в них изменяется только степень окисления катионов Ni.

4. В п. 1.9 литературном обзоре при описании возможных методов синтеза никелатов РЗЭ отсутствует ссылка на работу [Catalysis Today 277 (2016) 214–226], в которой хорошо (и кратко) описаны существующие в настоящее время методы получения соединений $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

5. В п. 3.1.2 (с. 60) диссертант пишет «Исходя из данных (Таблица 3), на параметр a в данном случае оказывает влияние в основном размерный эффект, обусловленный различием в ионном радиусе лантана и кальция, и изменение кислородной нестехиометрии, а изменение степени окисления катионов Ni оказывает минимальное влияние». Это весьма спорное утверждение поскольку, как видно из таблицы 3, в исследованных соединениях серии

$(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{NiO}_{4+\delta}$ одновременно изменяются как параметр a , так и величина δ , обусловленная именно степенью окисления катионов Ni.

6. Диссертация в целом написана хорошим языком и хорошо иллюстрирована. Тем не менее, в тексте содержится несколько опечаток и неточностей. В работе [170] степень окисления катионов Pr в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ определялась методом XANES, а не EXAFS, как написано диссертантом (с. 31). На с. 52 написано, что метод ТГА является неразрушающим. Это не так, поскольку, нагрев никелатов РЗЭ в восстановительной атмосфере приводит как раз к разложению исходных соединений согласно уравнению (17), о чем и пишет ниже сам автор. На с. 78 написано, что в процессе синтеза соединений $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x)_2(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{O}_{4+\delta}$ использовалась «разбавленная азотная кислота (65%)». На самом деле 65% раствор азотной кислоты считается концентрированным. Согласно правилу транслитерации, фамилия «Pechini» переводится на русский как «Печини», а не «Пекини», как пишет диссертант (с. 8, 9, 35, 92, 100, 116, 133). Имеется несколько не совсем удачных выражений типа «держа в голове» (с. 31) или «держа в уме» (с. 36). Отсутствует несколько пробелов между словами (с. 60, 126).

Перечисленные замечания в целом не влияют на положительную оценку диссертации. Диссертация Мищенко Д.Д. представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Основные научные положения и выводы, изложенные в диссертации, оригинальны, являются результатом самостоятельной научно-исследовательской работы автора и перспективны для дальнейшего практического использования.

5. Заключение

Диссертация Мищенко Д.Д. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, обладающую внутренним единством и содержащую новые научные результаты, имеющие как научную новизну, так и практическое значение.

Содержание работы Мищенко Д.Д. соответствует паспорту специальности 1.4.4 «Физическая химия», а именно п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней (п. 9), утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Мищенко Денис Давыдович, заслуживает присуждения искомой учёной

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент: доктор химических наук (научная специальность 02.00.01 – Неорганическая химия; 02.00.11 – Коллоидная химия), старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник кафедры «Физика твердого тела и наносистем», Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

Телефон: +7

Сайт: h

e-mail: .

Попов Виктор Владимирович

14 марта 2024 г.

Подпись Попова В.В. заверяю: