

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Мищенко Д.Д. посвящена изучению влияния модифицирования элементного состава (допирования) никелатов редкоземельных элементов на их структурные характеристики в условиях, приближенным к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента (СТ-ТОТЭ). В работе проведены систематические исследования структуры допированных никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) в условиях, приближенных к рабочим условиям катода СТ-ТОТЭ. Кроме того, были проведены исследования особенностей поведения параметров кристаллической решетки при термоциклировании (до 700 °С) никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd) методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции с использованием как рентгеновской трубки, так и источника синхротронного излучения (СИ). Наблюдаемые особенности автор диссертации связывает как со структурным состоянием кислорода, так и с содержанием кислорода в структуре. 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, в результате чего наблюдалось сосуществование небольшого количества междоузельного кислорода с кислородными вакансиями в апикальных кислородных позициях. Показано значительное улучшение термической стабильности никелата празеодима при допировании лантаном или неодимом. Определена фазовая неоднородность La- и Nd-замещенных никелатов празеодима (присутствие как минимум двух изоструктурных фаз с различными параметрами кристаллической решетки). Структурные различия между фазами в основном проявляются при термоциклировании в среде инертного газа, и автором высказано предположение о причине данной фазовой неоднородности. Впервые изучены Се-замещенные $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ соединения и определено преимущественное образование смешанных $(\text{Pr}, \text{Ce})\text{O}_{2-\delta}$ фаз со структурой кубического флюорита в данной системе. В диссертации выдвинуты предположения о составе образующихся флюоритных фаз и изучено

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

Вх. № 1405

ДАТА 18.03.2024

поведение параметров кристаллической решетки и изменение фазового состава при термоциклировании как в воздушной среде, так и в среде инертного газа. Основные результаты и выводы диссертационного исследования Мищенко Д.Д. отражены в 5 научных статьях в рецензируемых журналах первой (Journal of Alloys and Compounds) и второй квартили, индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science.

Аннотация диссертации составлена логично, содержит в себе все необходимые разделы. Содержание диссертации в аннотации представлено лаконично и четко, все аббревиатуры содержат расшифровку, рисунки и микрофотографии информативны и читаемы. Грубых орфографических и пунктуационных ошибок в тексте рецензентами не обнаружено. По существу работы возникли вопросы и замечания:

1. 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.
2. 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 аннотации и в подписи к рисунку вместе с близким расположением частей а и б рисунка 1 существенно затрудняют восприятие этой информации;
3. 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 $(\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta})$)?
4. 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;
5. Предпринимались ли попытки получения и исследования фазово-однородных образцов $\text{Pr}_{2-x}(\text{La/Nd})_x\text{NiO}_{4+\delta}$?

Указанные замечания не влияют на позитивное впечатление от содержания диссертационной работы. Исходя из содержания автореферата можно сделать вывод, что диссертационная работа Мищенко Д.Д. по своей актуальности, теоретической и практической значимости, новизне и достоверности представленных результатов соответствует всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, а её автор, Мищенко Денис Давыдович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории химии редких платиновых металлов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

12.03.2024

Юрий Викторович Шубин

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3;

e-mail: :

Тел. +7(

Согласна на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.

Кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории химии редких платиновых металлов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН.

12.03.2024

Руднева Юлия Владимировна

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

Тел.: +

e-mail:

Личные

И.о. учен