

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Брагиной Ольги Анатольевны

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»

Актуальность работы. Поиск альтернативных возобновляемых источников энергии на данный момент является одной из актуальных технологических проблем. Одной из таких технологий генерации энергии является твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Несмотря на достигнутый в этой области значительный прогресс, широкое использование ТОТЭ ограничено в связи с проблемами стабильности материалов ТОТЭ. Поэтому поиск и исследование новых катодных материалов, работающих при средних температурах, является актуальной задачей.

Диссертационная работа Мищенко Дениса Давыдовича посвящена исследованию структуры и кислородного состава никелатов редкоземельных элементов, являющихся перспективными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ. Актуальной является задача поиска и исследования материалов для среднетемпературных ТОТЭ, решение которой требует проведения фундаментальных исследований структуры материалов в условиях, приближенных к рабочим для катода СТ ТОТЭ. Таким образом, диссертационная работа Мищенко Д.Д. является актуальной.

Целью работы является изучение влияния модифицирования элементного состава (допирования) никелатов редкоземельных элементов ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$), относящихся к фазам Раддлесдена Поппера (Р-II) 1-го порядка, на их структурные характеристики в условиях, приближенных к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента (СТ-ТОТЭ).

Научная новизна. В ходе работы впервые были проведены детальные структурные исследования никелатов редкоземельных элементов в условиях, приближенных к рабочим условиям катода среднетемпературного ТОТЭ. Впервые с помощью *in situ* рентгеновской дифракции допированных кальцием никелатов лантана $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x \leq 0.2$) при термоциклировании обнаружено необычное поведение параметров элементарной ячейки, связанное с релаксацией метастабильного состояния образцов, которое сопровождается перераспределением кислорода внутри структуры и образованием планарных дефектов.

С помощью порошковой нейтронной дифракции автор впервые показал перераспределение кислорода между апикальной и междуузельной кислородной позицией после высокотемпературной обработки Ca и Cu созамещенных никелатов неодима при различных парциальных давлениях

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
Вх. № 1484
ДАТА 19.03.2024

кислорода. Продемонстрировано увеличение термической стабильности никелата празеодима при допировании лантаном или неодимом. Определена фазовая неоднородность синтезированных La- и Nd-замещенных никелатов празеодима, связанная с сосуществованием двух изоструктурных фаз с различающимися параметрами элементарной ячейки. В работе впервые проведены детальные структурные исследования Ce-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ перовскитов при различных температурах в воздушной среде и в среде инертного газа. Определено преимущественное образование смешанных $(\text{Pr,Ce})\text{O}_{2-\delta}$ фаз со структурой флюорита.

Практическая значимость работы также не вызывает сомнений. Полученные в работе данные по влиянию модифицирования элементного состава никелатов редкоземельных элементов на их структурные характеристики в условиях, приближенном к рабочим для катода среднетемпературного твердооксидного топливного элемента позволяют сформировать представления о поведении этих систем в реальных условиях работы ячейки среднетемпературного твердооксидного топливного элемента. Результаты работы также могут быть использованы для разработки методологии с целью применения метода *in situ* порошковой рентгеновской дифракции для оценки перспективности использования различных материалов на основе кислородных проводников в электрохимических процессах.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием целого комплекса современных методов исследования, таких как *in situ* рентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения, порошковая времяпролетная нейтронная дифракция высокого разрешения, ТГА/ДСК, ПЭМ высокого разрешения. Таким образом, достоверность результатов не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 160 страницах, содержит 17 таблиц, 49 рисунков и список использованной литературы из 259 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту, апробация работы, а также личный вклад автора.

Первая глава диссертационной работы является литературным обзором по теме исследования. Подробно описаны кристаллическая структура, механизмы кислород-ионного транспорта, электронная проводимость никелатов редкоземельных элементов, относящихся к фазам Раддлсдена-Поппера 1-го порядка. Автор подробно рассматривает влияние допирования катионами Ca, Cu, Nd, Ce на структуру и транспортные характеристики никелатов редкоземельных элементов. На основании анализа литературных данных сформулировано основное направление исследования, поставлены цели и задачи работы и определены пути их решения. **Во второй главе** описаны использованные в работе физико-химические методы исследования никелатов

редкоземельных металлов. Автор подробно описывает экспериментальные установки, схемы экспериментов, а также особенности обработки данных. **Третья глава** посвящена синтезу и структурному исследованию Са-замещенных $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, Cu-замещенных $\text{Nd}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$, La- и Nd-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, а также системе Pr-Ce-Ni-O. Завершают диссертационную работу выводы, список цитируемой литературы. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнений.

Результаты работы прошли апробацию на 5 российских и зарубежных научных конференциях, по материалам диссертации было опубликовано 5 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень систем международного цитирования Scopus и Web of Science.

Содержание опубликованных работ полно отражает диссертационное исследование. Автореферат по структуре и содержанию полностью отражает основные результаты исследования.

При ознакомлении с диссертационной работой Мищенко Д.Д. у оппонента возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Как вы доказываете, что в экспериментах для определения содержания кислорода с использованием термогравиметрического анализа происходит полное разложение никелатов редкоземельных элементов до оксидов редкоземельных металлов и металлического никеля?

2. На стр. 60 автор сообщает: «Линейное изменение параметра a вкуче с отсутствием следов посторонних фаз в образцах говорит о полном вхождении кальция в структуру и образовании серии твердых растворов до степени допирования 20 ат. %.» Что происходит при увеличении степени допирования при содержании кальция 30 и 40 ат. %?

3. На стр. 92 для Са и Cu-созамещенных никелатов Nd автор делает вывод о том, что все структурные изменения, включая характер изменения параметров от температуры, а также обратимый фазовый переход из ромбической структуры в тетрагональную происходят без изменения кислородного состава. Какими физико-химическими методами было показано, что в исследуемых условиях структурные особенности не сопровождаются изменением кислородной стехиометрии?

4. На основании проведенных исследований влияния допирования на свойства никелатов редкоземельных металлов какие наиболее перспективные составы можно рекомендовать к использованию в качестве катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов?

Приведенные выше вопросы и замечания не подвергают сомнению высокий уровень работы и ее ценность. Диссертация Мищенко Д.Д. представляет собой полноценную и завершенную научно-квалификационную работу.

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».

По объему и уровню выполненных научных исследований, актуальности, новизне и достоверности полученных результатов представленная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук. Считаю, что Мищенко Денис Давыдович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела), старший научный сотрудник лаборатории материалов и технологий водородной энергетики Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Брагина Ольга Анатольевна

e-mail оппонента:

Тел. оппонента: +

Адрес организации:

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Email организации:

Тел. организации: +

Дата составления отзыва «15» марта 2024 года

Подпись Брагиной О.А. заверяю,

Ученый секретарь

твердого тела и ме

доктор химически