

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук
д.х.н., профессор Кузнецов Михаил Владимирович

_____ 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
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»

Исследование в области новых систем генерации энергии или усовершенствования уже существующих систем является важной задачей в свете все растущих экологических вызовов перед человечеством. Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – электрохимическое устройство, напрямую преобразующее химическую энергию топлива и окислителя в электрическую – является привлекательной системой генерации энергии благодаря высокому теоретическому КПД, гибкости в использовании топлива, возможности использования устройства в качестве комбинированного источника тепла и электроэнергии, пониженного выброса выхлопных газов. Создание ТОТЭ с улучшенными характеристиками направлено на увеличение удельной мощности единичных ячеек, понижение их рабочей температуры, увеличение ресурса работы, при удешевлении технологии изготовления и упрощении технологических схем батарей и энергоустановок на основе ТОТЭ. К сожалению, векторы увеличения удельной мощности и снижения рабочей температуры являются направленными в противоположенные стороны. Понижение рабочих температур сопровождается снижением проводимости ионных проводников, а также скорости протекания химических реакций, что в конечном итоге приводит к снижению удельной мощности. С другой стороны, понижение рабочих

температур позволяет использовать более дешевые материалы для создания ТОТЭ, батарей и энергоустановок на их основе, а также упрощает и удешевляет схему энергоустановок, продлевает срок службы. Для многих задач оптимальным диапазоном рабочих температур ТОТЭ являются температуры 500 – 700 °С, так как эксплуатация ячеек в данных условиях позволяет снизить скорость деградации, связанную с диффузионными процессами в электродах и токовых коллекторах ТОТЭ, а также использовать более дешевые материалы. Важной частной задачей является подбор подходящего катодного материала, так как именно функционирование катода во многом определяет эффективность элемента. Хороший катодный материал должен проявлять высокую активность в реакции восстановления кислорода в среднетемпературном диапазоне, обладать структурной стабильностью в условиях работы ТОТЭ, а также хорошей адгезией к материалу электролита.

Представленная диссертационная работа посвящена изучению восприимчивости кристаллической структуры и кислородного состава никелатов редкоземельных элементов (La, Pr, Nd), относящихся к фазам Раддлсдена-Поппера 1-го порядка, к изменению температур, в границах рабочих условий ТОТЭ, а также к вариации газовых сред с различным парциальным давлением кислорода. Данные оксидные системы сочетают высокие значения ионной и электронной компонент проводимости в среднетемпературном диапазоне, что позволяет считать их перспективными кандидатами на роль катодных материалов. Однако недопированные никелаты обладают рядом существенных недостатков, среди которых: недостаточная термическая стабильность, электронная проводимость в рабочих условиях. 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.**

Основной подход в работе – это исследование оксидных фаз методом *in situ* порошковой рентгеновской дифракции с использованием методики попеременного термоциклирования, которая заключается последовательном изменении температуры над образцами в интервале 30-700-30 °С в среде воздуха и инертного газа до достижения воспроизводимых структурных изменений. Такой подход позволяет воспроизводить процессы, происходящие с образцом во время протекания реакции восстановления кислорода, благодаря чему автором изучались структурные изменения, которые могут происходить с материалами при функционировании ТОТЭ. На основании полученных данных автором сделаны выводы о принципиальной применимости того или иного

состава в качестве катодного материала, а также предложены наиболее перспективные катионные составы для дальнейших испытаний.

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. Наблюдаемые структурные изменения были напрямую связаны с перераспределением кислорода по энергетически неэквивалентным позициям, а также изменением кислородного состава. Полученные данные и последующие заключения могут быть использованы для дальнейшего улучшения функциональных свойств катодного материала ТОТЭ путем обоснованного выбора оптимального сочетания катионов.

В ходе работы в качестве основного метода исследования была выбрана порошковая рентгеновская дифракция в режиме *in situ*. Следует отметить грамотное использование автором вспомогательных физических и физико-химических методов исследования, использование которых позволило уточнить полученные данные и дать адекватную оценку изменениям кристаллической структуры. Так, исследования методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения позволили определить характер дефектной структуры Са-замещенного $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ после различных термических обработок. Нейтронная дифракция позволила получить информацию об изменении структурного состояния кислорода в серии Са- и Cu-созамещенных $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, которое явно не проявлялось из рентгеновской дифракции. Комбинация методов ТГА с ДСК для серии образцов La- или Nd-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ раскрыла особенности обмена кислородом между оксидами и газовой фазой, а также сформировала понимание о кислородном составе материалов, которое было связано со структурными изменениями, наблюдаемыми в ходе *in situ* рентгеновских экспериментов. Следует отметить, что в работе использовался комплекс высокоточных современных и апробированных физических и физико-химических методов исследования, поэтому **достоверность результатов не вызывает сомнений.**

Текст диссертации состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Диссертация 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; четко сформулированы положения, выносимые на защиту; обозначен личный вклад автора; указаны степень достоверности и глубина апробации результатов исследования, структура и объем работы.

В **Главе 1 (Литературный обзор)** обсуждается концепция высокотемпературного ТОТЭ: основные принципы работы, преимущества и существующие ограничения. Далее обсуждается среднетемпературная конфигурация ТОТЭ (СТ-ТОТЭ), а именно сложности, возникающие при переходе в диапазон умеренных температур, а также важность подбора подходящего катодного материала. Далее приводится описание кристаллической структуры фаз Раддлсдена-Поппера, затем структурные особенности, присущие никелатам редкоземельных элементов (фазы Раддлсдена-Поппера 1-го порядка). Автор отдельно описывает причины появления междоузельного кислорода в структуре никелатов, а также роль междоузельного кислорода в механизме кислородного транспорта в среднетемпературном диапазоне. Далее приводится обсуждение типа электронной проводимости, присущей никелатам и ее изменения в температурном диапазоне 500-700 °С. Также в главе представлен обзор литературных данных по испытаниям никелатов в тестовых ячейках СТ-ТОТЭ. Автором рассматриваются литературные данные, касающиеся перспективных стратегий допирования базовых составов никелатов (La, Pr, Nd), а именно: Ca-замещенные $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, Ca- и Cu-созамещенные $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, La- или Nd-замещенных $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, Ce-замещенные $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. На следующем этапе приводится информация, необходимая для понимания экспериментальных аспектов работы: за описанием объектов исследования следует обсуждение особенностей дифракционных методов исследования, применяющихся в данной работе; подходы, использующиеся для обработки дифракционных данных. Резюмируя первую главу, автором делается заключение, обосновывающее выбор цели работы и постановку задач.

В **Главе 2 (Методическая часть)** описывается реакционная камера реактор XRK-900, применяющаяся при проведении *in situ* экспериментов в данной работе, приводятся основы работы системы подачи и контроля расхода газов и масс-спектрометра SRS UGA-100, использующего для контроля состава газовой смеси на выходе из камеры-реактора. Приводится обсуждение роли детектора в проведении *in situ* экспериментов и краткое описание детекторов ОД-3М и Lynxeye XE. Дается описание методов определения кислородной нестехиометрии никелатов — йодометрического титрования и термогравиметрии, с последующим обсуждением преимуществ второго метода. Далее следует описание экспериментальных установок, использовавшихся при проведении дифракционных исследований, а именно: дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (ИК СО

РАН), станции «Прецизионная дифрактометрия-2» (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН), нейтронного Фурье дифрактометра высокого разрешения (ИБР-2, ОИЯИ). Также приводится обоснование и подробное описание методики попеременного термоциклирования, которая использовалась в качестве основного инструмента для воздействия на кристаллическую структуру соединений при проведении дифракционных экспериментов *in situ*. В заключении главы кратко приведены схемы основных выполненных *in situ* экспериментов.

Глава 3 (Результаты и их обсуждение) содержит описание полученных экспериментальных данных и их обсуждение. **Первый раздел** посвящен исследованию серии Са-замещенных никелатов лантана. Для образцов с мольной степенью замещения до 10 % было обнаружено необычное изменение параметров элементарной ячейки при термоциклировании в инертном газе (наиболее ярко проявляющееся для образца с 5 % мол. замещения). Было показано, что такое поведение параметров является следствием релаксации метастабильного образца после синтеза. С привлечением данных ТГА и изотопного обмена было показано, что данное состояние может релаксировать по двум различным путям – без изменения кислородного состава и с изменением кислородного состава при более высоких температурах. На дифракционных картинах образца, прошедшего низкотемпературную релаксацию, было обнаружено анизотропное уширение дифракционных пиков с большим индексом Миллера l , что указывает на повышенную дефектность образца. Метод ПЭМ высокого разрешения позволил определить характер данной дефектности и ее отличие от образца в других состояниях. **Второй раздел** описывает результаты исследования серии образцов Са- и Си-созамещенных никелатов неодима. Благодаря использованию нейтронной дифракции показана возможность перераспределения кислорода между апикальной и междоузельной кислородной позицией без изменения кислородного состава для образцов данной серии. Такое перераспределение является следствием кислородного транспорта по интерстициальному механизму в среднетемпературном диапазоне и приводит к сосуществованию небольшого количества кислородных вакансий и междоузельного кислорода. Для всех образцов были измерены объемные коэффициенты температурного расширения и обнаружена их небольшая вариация в зависимости от состава газовой фазы. Анализ характера изменения параметров элементарной ячейки при попеременном термоциклировании указал на потенциально невысокую эффективность материалов при замещении медью более чем на 30 мол. %. **Третий раздел** посвящен исследованию серии образцов La- или Nd-замещенных никелатов празеодима. В ходе исследования было показано значительное улучшение долгосрочной термической стабильности никелата празеодима в рабочих

условиях катода СТ-ТОТЭ при частичном замещении La или Nd. Термоциклирование образцов серии в среде инертного газа позволило однозначно установить фазовую неоднородность образцов, состоящих, как минимум, из двух изоструктурных фаз. По итогам исследования, а также анализа литературных данных, было выдвинуто предположение, что фазовая неоднородность образцов обусловлена образованием дополнительных Pr-дефицитных фаз в процессе синтеза методом Печини. *In situ* рентгенодифракционные исследования были дополнены результатами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, проведенных в тех же условиях, что позволило связать изменение кислородного состава и наблюдаемые тепловые эффекты с фазовыми переходами, наблюдаемыми в дифракционных экспериментах. **Четвертый раздел** посвящен исследованию серии образцов Се-замещенных никелатов празеодима, синтезированных методом Печини. Образование фазы Раддлсдена-Поппера 1-го порядка наблюдалось только для образца с молярным содержанием церия 5 мол. %, однако на основе дифракционных данных было установлено, что данная фаза не содержала катионов церия. Для всех исследованных образцов наблюдалось образование фаз смешанных $(Pr,Ce)O_{2-\delta}$ оксидов со структурой кубического флюорита. На основе дифракционных данных предложен состав данных фаз. В ходе *in situ* экспериментов были измерены объемные коэффициенты теплового расширения данных фаз, обнаружена существенная зависимость расширения от кислородного состава, что не позволяет рассматривать данные системы как потенциальные катодные материалы СТ-ТОТЭ.

По итогам проведенных исследований в конце диссертационной работы сделаны выводы. Важно отметить, что основные выводы исследования согласуются с поставленными задачами, соответствуют цели работы, полностью отражают ее суть и их обоснованность 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. После ознакомления с текстом работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Основные эксперименты по изучению кристаллической структуры никелатов проведены в области температур, не превышающих 700°C. Однако, следует помнить, что процесс компоновки ТОТЭ включает стадию припекания функциональных слоев к электролиту, либо буферному слою при температурах порядка 1000°C. Какова стабильность исследуемых соединений в таких условиях?

2. На стр. 86 выдвинуто предположение, что предел растворимости меди в соединениях NCNCO должен находиться между составами с содержанием допанта 0.3 и 0.4 на формулу, и именно с этим связано постоянство объема элементарной ячейки при переходе от одного состава к другому. Если это так, то какие примесные фазы кристаллизуются при синтезе оксида NCNCO_{0.4} на фоне основного соединения?

3. Какова природа эндотермического сигнала ДСК, возникающего в области температур 400-450°C при нагревании PNO в инертной атмосфере (Рис. 42а)?

4. Необходимо уточнить условия закалки образца LCNO01₃. Скорость охлаждения, среда, в которую помещали образец во время закалки. Как оценивали эффективность закалки?

5. Какой из продемонстрированных подходов по повышению стабильности и улучшению функциональных свойств никелатов (допирование кальцием, медью или лантаном) выглядит наиболее перспективным по мнению автора?

Вопросы носят уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

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».

Доклад по диссертационной работе Мищенко Дениса Давыдовича заслушан и обсужден на научном семинаре лаборатории ионики твердого тела ИХТТ УрО РАН 16 февраля 2024 года, протокол № 1. Соискателю были заданы уточняющие вопросы и получены исчерпывающие ответы.

Отзыв подготовил:

Ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН

Кандидат химических наук

Сунцов Алексей Юрьевич

E-mail:

Телефо

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

E-mail: server@ihim.uran.ru, тел.: 8 (343) 374-5219, факс: 8 (343) 374-4495

16 февраля 2024 года

Подпись А.Ю. Сунцова удостове

Ученый секретарь ИХТТ УрО РА

Кандидат химических наук

Липина О.А.