

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы **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»

В настоящее время технология твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) привлекает существенное внимание мирового научного сообщества благодаря сочетанию в себе таких качеств как высокая энергоэффективность и толерантность к использованию различных видов топлива. Однако ее широкой коммерциализации препятствует деградация материалов компонентов ТОТЭ при высокой (до 1000°C) рабочей температуре. Понижение рабочей температуры до среднетемпературной области (550-750°C) приводит к невозможности использования стандартных материалов ТОТЭ и, в первую очередь, это касается катодного материала. Поэтому поиск и исследование новых катодных материалов среднетемпературного ТОТЭ на основе оксидов со смешанной проводимостью является крайне актуальной научной задачей. Это обуславливает и **актуальность** диссертационной работы Д.Д. Мищенко, посвященной исследованию кристаллической структуры и ключевых для использования в качестве катодного материала среднетемпературного ТОТЭ характеристик допированных никелатов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$.

Поставленная цель диссертационной работы, связанная с изучением влияния катионных замещений в А- и В-позициях слоистых никелатов РЗЭ ($\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) со структурой первого гомолога ряда Раддлсдена-Поппера на их структурные характеристики в экспериментальных условиях, приближенных к рабочим для катода среднетемпературного ТОТЭ, была успешно достигнута диссертантом. Одним из элементов **несомненной новизны и практической значимости диссертационной работы** является разработанная методика с использованием данных *in situ* рентгенографии при попеременном термоциклировании в средах с различным парциальным давлением кислорода, которая позволяет сделать вывод о применимости оксида на основе никелатов РЗЭ $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ в качестве катодного материала в среднетемпературном ТОТЭ.

Достоинством диссертационной работы Д.Д. Мищенко является использование широкого спектра различных современных физико-химических методов исследования, включая времяпролетную нейтронографию и *in situ* рентгенографию на синхротронном

излучении, что существенным образом способствовало достижению поставленной в работе цели. Подтверждением высокого научного уровня результатов диссертационной работы является их публикация в пяти статьях в международных рецензируемых журналах, индексируемых системами научного цитирования Scopus и Web of Science.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. 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.

2. 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.

Однако высказанные замечания не снижают положительного впечатления от диссертационной работы в целом и не ставят под сомнения полученные в ней результаты.

На основании вышеизложенного считаю, что 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 физической химии.

Таким образом, представленная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. – «Физическая химия» (п. 2, п.9, п.12), отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и 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), а ее автор, Мищенко Денис Давыдович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Отзыв подготовили:

Заведующий кафедрой электрохимии

Чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор

Антипов Евгений Викторович

E-mail: i

Телефон

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Доцент кафедры неорганической химии, к.х.н.

Истомин Сергей Яковлевич

E-mail: i

Телефон

Мы, Антипов Евгений Викторович и Истомин Сергей Яковлевич, согласны на включение наших персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.222.01, и их дальнейшую обработку.

08 апреля 2024 года

Антипов Е.В.

Истомин С.Я.

