

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Тропина Евгения Сергеевича на тему “Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами на основе никелитов лантана и празеодима”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Актуальность темы диссертационной работы. Разработка высокоэффективных и энергоемких генераторов на основе ТОТЭ является важной составляющей современной электроэнергетики. Исследование электрохимических процессов в электродных системах, изучение механизмов и кинетики взаимодействия газовой фазы с функциональными материалами электродов для создания новых материалов и на их основе высокоэффективных электрохимических устройств является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Для использования в качестве материалов кислородного электрода в электрохимических устройствах перспективны оксиды на основе никелитов лантанидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой Раддлесдена–Поппера, благодаря высоким значениям электропроводности, коэффициентов диффузии кислорода и обмена кислорода с поверхностью оксидов, высокой каталитической активности по отношению к реакции восстановления кислорода, термической стабильности и механической прочности.

Целью данного диссертационного исследования являлось выявление закономерностей влияния химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы, установление скоростьопределяющих стадий обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1) определены элементный и гранулометрический состав оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ методом лазерного светорассеяния; 2) выявлены особенности морфологии, кристаллической структуры и микроструктуры поликристаллических образцов исследуемых оксидов; 3) изучены химический состав и зарядовые формы элементов приповерхностного и внешнего (непосредственно контактирующий с газовой фазой) слоев; 4) методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с вышеуказанными оксидами в интервале температур 600–800°C и давлений кислорода 0.13–2.5 кПа; рассчитаны значения коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью; 5) методом изотопного обмена с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси исследована кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$; 6) проведен анализ кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами в рамках концепции трех типов обмена; выявлены критерии выбора наиболее подходящей модели для описания кинетики обмена кислорода, установлены скоростьопределяющие стадии обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами.

Тематика работы соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.) и соответствует заявленной специальности 02.00.04 – «Физическая химия». Тема диссертационного исследования тесно связана с планом исследований института,

несомненно актуальна, что подтверждается, также, финансовой поддержкой отдельных этапов работы грантом РФ.

Экспериментальные результаты получены с использованием современных методов исследования и обработки результатов. Использованные методы аттестации образцов и состава их поверхностного слоя, исследования микроструктуры, кинетики межфазового кислородного обмена, оборудование, программное обеспечение современны и обоснованы.

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием комплекса теоретических и экспериментальных методов исследования с применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, современного программного сопровождения, статистической обработкой и воспроизводимостью результатов эксперимента, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей. Физические модели и математический аппарат, используемые в работе обоснованы и соответствуют задачам исследования. Научные положения и выводы диссертационной работы **достоверны и обоснованы**.

Научная новизна результатов проведенного Тропиным Евгением Сергеевичем исследования заключается:

- в **установлении особенностей элементного состава внешнего**, контактирующего с газовой фазой, слоя недопированного и допированных кальцием оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$; фазового расслоения в поликристаллических образцах допированного кальцием никелита лантана, сопровождающегося изменениями параметров элементарной ячейки;

- в **выявлении** смены скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами при замещении La на Ca в случае $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и при изменении температуры в интервале 600–800 °С в случае $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ вследствие изменения соотношения между скоростями стадий диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

- в **установлении** существования двух релаксационных процессов, связанных с диффузией кислорода в объеме для оксидов на основе никелита празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и анализе причин реализации этих релаксационных процессов.

- в **разработке и оценке** применимости двухступенчатой модели обмена кислорода для импульсной методики изотопного обмена, в сравнении с данными методики изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы на примере $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$.

Теоретическая значимость результатов состоит в выявлении и апробации для оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ критериев выбора модели для описания кинетики обмена кислорода на основе анализа скоростей трех типов изотопного перераспределения в системе «оксид–газ». **Практическая значимость результатов** заключается в установлении количественных значений коэффициентов обмена и диффузии кислорода, которые носят справочный характер и могут использоваться при выборе условий синтеза исследованных оксидных материалов, а также при моделировании процессов в твердооксидных электрохимических устройствах. Полученная информация о скоростьопределяющих стадиях обмена кислорода газовой фазы с исследуемыми оксидами как с электродными материалами позволит целенаправленно воздействовать на них, улучшать характеристики электрохимических устройств на их основе. Оформленный по материалам диссертационного исследования патент РФ подтверждает возможность практического применения полученных диссертантом результатов.

Диссертация Тропина Е.С. логична по построению, хорошо написана и оформлена, содержит введение, три главы, выводы, включает 14 таблиц и 46 рисунков. Полный объем диссертации составляет 131 страницу. Библиографический список содержит 117 ссылок. Автореферат по содержанию соответствует диссертационной работе.

В обзоре литературы (Глава 1) приведена информация о структуре, фазовых равновесиях и равновесиях точечных дефектов для оксидов на основе никелитов лантана и празеодима. Автором обсуждаются известные данные о влиянии дефектной структуры поверхности оксидов на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы. На основе анализа литературных источников сформулированы тема и основные задачи настоящей диссертационной работы диссертационной работы.

Во второй главе приведены сведения о методиках синтеза исследуемых оксидов, методах их аттестации и изучения кинетики обмена оксидов с кислородом газовой фазы, сведения об использованной в работе приборной базе. В данной главе подробно описаны методики и экспериментальные установки для исследования изотопного обмена кислорода двумя методами: с уравниванием изотопного состава газовой фазы и с импульсной подачей изотопно-обогащенной смеси, рассмотрены модели, используемые для анализа экспериментальных данных (модель трех типов обмена кислорода, двухступенчатая модель обмена кислорода и модель с распределением скоростей адсорбции и инкорпорирования). Все это свидетельствует о высоком научном уровне работы: хорошо продуманном выборе современных методов исследования, продуманном анализе экспериментальных данных и обеспечивает достоверность и надежность результатов и работы и выводов.

В третьей главе представлены результаты диссертационной работы и их обсуждение. В *разделе 3.1* приведены результаты аттестации кристаллической структуры, дефектной структуры и микроструктуры и содержания кислорода оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$). В *разделе 3.2* обсуждается кинетика обмена с кислородом оксидов $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$. Выявлена смена скоростьопределяющей стадии процесса обмена с кислородом газовой фазы для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при изменении температуры: выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ скоростьопределяющей стадией обмена является диссоциативная адсорбция кислорода, ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$ – инкорпорирование кислорода. Автор предполагает, что смена скоростьопределяющей стадии обмена объясняется изменениями в фазовом составе никелита празеодима: ниже $750\text{ }^\circ\text{C}$ исследуемый оксид представляет собой однофазный никелит празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ с поверхностью, терминированной связями Pr–O. Выше данной температуры обмена происходит формирование фазы $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, а также сегрегация празеодима и кислорода на поверхности в виде фаз PrOy.

Кинетика обмена кислорода с $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ была исследована методом импульсного изотопного обмена и методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, обсуждены особенности и преимущества каждого метода. Данные, полученные методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы (при давлении кислорода 1.0 кПа) были обработаны с использованием двух моделей: двухступенчатой модели обмена кислорода, а также модели с распределением скоростей. Для каждой модели были рассчитаны значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. В результате моделирования установлено, что при температурах выше $750\text{ }^\circ\text{C}$ пользоваться следует моделью с распределением скоростей. Экспериментальные данные изотопного обмена кислорода для сложного оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ интерпретированы на основе представления о процессе,

включающего в себя стадию обмена кислорода с поверхностью и, как минимум, два процесса с разными коэффициентами диффузии. Автор предлагает несколько возможных объяснений существования двух диффузионных процессов в оксиде $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4\pm\delta}$, с существованием нескольких маршрутов диффузии кислорода (в объеме зерна / по границам зерен), с наличием разных механизмов диффузии (вакансионного / междоузельного) либо с неоднородностью микроструктуры образца, обнаруженной методом дифракции обратнорассеянных электронов.

Таким образом, Е.С. Тропин представил в своей работе большой, достоверный, хорошо структурированный экспериментальный материал. Установлены важные закономерности, каждая из которых подробно рассмотрена и убедительно обоснована. Выводы, сделанные по работе, соответствуют поставленным задачам и отражают весь комплекс полученных результатов.

Результаты работы Е.С. Тропина были апробированы на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, на российских и международных конференциях. По результатам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в рекомендованных ВАК рецензируемых научных журналах, получен один патент.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. При обсуждении влияния гетерогенного допирования никелита лантана в подрешетку лантана автор в комментариях использует выражение «уменьшение несоответствия длин связей », например: «...Инкорпорирование дополнительного кислорода, который занимает тетраэдрические пустоты в слоях Ln_2O_2 , **уменьшает несоответствие длин связей Ni–O и Ln–O** благодаря частичному окислению никеля до Ni^{3+} , имеющего меньший ионный радиус по сравнению с Ni^{2+} . Таким образом, накопление сверхстехиометрического кислорода в структуре $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ стабилизирует структуру и является термодинамически выгодным процессом (стр.23)». Что подразумевается под данным утверждением?

2. Как соотносятся результаты анализа образца $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4\pm\delta}$ методом обратнорассеянных электронов (таб.3.11) с данными РФА (рис.3.17-около 1.5мас. % примесей оксидов) и плотности?

3. Проводилось ли определение индекса при кислороде непосредственно для образцов, задействованных в исследованиях. Было бы полезно конкретизировать величины δ в приводимых таблицах и рисунках главы 3, особенно в случаях существенных различий сравниваемых параметров, в частности: (энергий связи допированных никелитов -таб.3.7 стр.80, элементного состава поверхности , таб.3.12, рис.3.20 ,стр.95, таб.3.13 стр.98) или поведения выявленных зависимостей (изменения скоростей межфазного обмена, диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, рис.3.15 стр.83, рис.3.26 стр 102, рис.3.34 стр. 115).

4. С чем связано существенное различие в составе приповерхностного слоя оксида $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4\pm\delta}$ (таб.3.13 стр.98)? Что можно сказать о плотности и микроструктуре данных образцов в сравнении? На рисунках 3.17, 3.19 не указано, для какого образца (с конечной температурой прокаливания 1200 или 1400°C) представлена информация.

5. Требуется пояснения тезис о разложении основной фазы – никелита празеодима в области температур 750-900°C при обсуждении автором причин наблюдаемого изменения скоростьопределяющей стадии обмена с температурой (стр. 103) и рис.3.26. В главе 2 при описании условий синтеза указаны существенно более высокие температуры керамического синтеза и получения плотных таблеток.

6. В оформлении работы отмечены некоторые погрешности: единичные случаи опечаток (стр.196 в формуле указан Sr вместо Ca, стр. 85 - « кальний-допированных оксидов....»), употребленные символы без пояснения: «O – в ур-и (2.8) стр.56 и (2.14) стр.58 и символы с точками в уравнениях 2.6,2.7 стр.55.

Сделанные замечания не снижают важности и значимости представленной работы. Полученные результаты исследования, их анализ и непротиворечивая интерпретация способствуют пониманию природы электрохимических процессов в электродных системах и позволят осознанно подходить к разработке новых электродных материалов.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Соискателем решена важная научно-практическая проблема электрохимии твердооксидных топливных элементов: обоснован подход к установлению механизмов и определению скоростьопределяющих стадий межфазного кислородного обмена на примере сложных оксидов -допированных никелитов лантана и празеодима как перспективных электродных материалов.

Диссертационная работа Тропина Евгения Сергеевича на тему « Кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидами на основе никелитов лантана и празеодима» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – « Физическая химия» соответствует указанной специальности и отрасли наук – химии; по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ», а автор работы Тропин Евгений Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник
лаборатории керамического материаловедения
Института химии - обособленного подразделения
ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН»,
д.х.н. (02.00.21 - химия твердого тела), доцент
167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48,
тел. (821-2)21-99-21;
piyr-iv@chemi.komisc.ru

5.10.2020

Ирина Пийр



Под заве Инст	Д. И. П. для канцелярией ФИЦ Коми НЦ УрО РАН <i>Ирина Пийр</i>
« 5 » / 10	2020 г.