

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Тропина Евгения Сергеевича**

«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.

Диссертационная работа Тропина Евгения Сергеевича посвящена исследованию 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.

**Актуальность темы** исследования не вызывает сомнений, поскольку оксиды на основе  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), обладающие высокими значениями электропроводности, коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью оксидов, высокой каталитической активностью по отношению к реакции восстановления кислорода, а также термической стабильностью и механической прочностью, являются перспективными кислородными электродами твердооксидных электрохимических устройств. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных синтезу данных оксидов, их кристаллической структуре, фазовым равновесиям, до сих пор остаются открытыми вопросы, касающиеся механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с этими оксидами и влияния состояния их поверхности на кинетику обмена оксидов с кислородом газовой фазы.

**Научная ценность и новизна работы** заключается в следующем:

- Установлено, что поверхность недопированного никелита лантана  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  терминирована центрами  $\text{La-O}$ , ионы никеля отсутствуют во внешнем слое поликристаллических образцов оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ), а в допированных оксидах ионы кальция сегрегируются на поверхности.

- Обнаружено фазовое расслоение на уровне микроструктуры при допировании никелита лантана кальцием.

- Предложены критерии выбора модели для описания кинетики обмена кислорода на основе анализа скоростей трех типов изотопного перераспределения в системе «оксид–газ».

Представленные результаты получены впервые и представляют научную ценность и новизну, о чем свидетельствуют публикации в ведущих научных журналах.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 130 страниц, включая 14 таблиц и 46 рисунков. Библиографический список содержит 117 ссылок.

**В первой главе** приводится подробный анализ литературных данных, посвященных оксидам, обладающим структурой Раддлесдена–Поппера, в частности оксидам на основе никелитов лантана. Приведены сведения о фазовых равновесиях, о влиянии дефектной структуры поверхности оксидов на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы, сведения о кинетике обмена кислорода газовой фазы с никелитами лантана и празеодима. Формулируется цель и задачи исследования.

**Во второй главе** описаны синтез исследуемых материалов и широкий спектр экспериментальных методов, используемых в данной работе.

**В третьей главе** приведены результаты аттестации исследованных образцов, а также результаты исследования кинетики взаимодействия оксидов с кислородом газовой фазы. Показано, что допирование никелитов лантана кальцием приводит к снижению коэффициента диффузии кислорода и коэффициента обмена кислорода с поверхностью. Для выявления причин наблюдаемых зависимостей проводится анализ механизма обмена никелитов лантана с кислородом газовой фазы в рамках двухступенчатой модели обмена кислорода, включающей стадии диссоциативной адсорбции кислорода и инкорпорирования кислорода. Установлено, что допирование никелита лантана кальцием приводит к смене скоростьопределяющей стадии процесса обмена кислорода: для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  это стадия диссоциативной адсорбции кислорода, в то время как для  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.1; 0.3$ ) – инкорпорирование кислорода. Далее обсуждается влияние кристаллической и дефектной структуры поверхности оксидов на их кинетику обмена с газообразным кислородом.

В случае никелита празеодима  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  смена скоростьопределяющей стадии обмена наблюдается при изменении температуры: ниже  $700\text{ }^\circ\text{C}$  инкорпорирование кислорода является скоростьопределяющей стадией процесса обмена, а выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$  скорость процесса обмена определяется скоростью диссоциативной адсорбции кислорода.

Измерения образца  $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$  проведены с помощью двух разновидностей метода изотопного обмена кислорода, а обработка результатов выполнена в рамках двух моделей – двухступенчатой модели обмена кислорода и модели трех типов обмена кислорода. На основе полученных данных сформулированы критерии применимости двухступенчатой модели обмена кислорода для описания кинетики обмена оксидов с кислородом газовой фазы в различных экспериментальных условиях.

В заключении и выводах подведены итоги проделанной работы.

В работе автор использует комплекс взаимно дополняющих аналитических и физико-химических методов. Полученные экспериментальные данные воспроизводимы и надежны, получены с использованием современного и высокотехнологичного оборудования, что свидетельствует о **достоверности полученных в диссертации результатов.**

**Практическая значимость** работы определяется возможностью использования полученных в работе ценных справочных данных при выборе условий синтеза исследованных оксидных материалов, а также при моделировании процессов в твердооксидных электрохимических устройствах. Информация о скоростьопределяющих стадиях позволит целенаправленно воздействовать на них, тем самым улучшая характеристики электрохимических устройств на основе исследуемых оксидов.

По диссертационной работе имеется несколько **вопросов и замечаний**:

1. Возможно ли применить предложенные в работе критерии выбора модели для описания кинетики обмена кислорода к системе  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ?
2. В диссертации не обсуждается, почему при легировании соединения  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  стронцием и кобальтом стадии процесса обмена кислорода изменяются на противоположные по сравнению с процессами, происходящими в нелегированном оксиде  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Есть ли у автора какие-либо объяснения таким радикальным изменениям?
3. В тексте диссертации встречаются различные определения энергии активации: «кажущаяся энергия активации», «эффективная энергия активации» и просто «энергия активации». В чем различие этих энергий активации?

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки рецензируемой работы.

**Заключение.** Работа является законченной научно-исследовательской работой, в которой решены как фундаментальные задачи, так и прикладные задачи, связанные с улучшением характеристик перспективных материалов для твердооксидных электрохимических устройств. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия (по химическим наукам).

Результаты и выводы диссертации обсуждались на российских и международных конференциях и опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских диссертаций, 1 патенте и 4 тезисах конференций.

По своей актуальности, достоверности экспериментальных результатов, новизне и практической ценности диссертационная работа «Кинетика взаимодействия кислорода

газовой фазы с оксидами на основе никелитов лантана и празеодима» удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор Тропин Евгений Сергеевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории полупроводников и полуметаллов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института физики металлов  
имени М. Н. Михеева Уральского отделения  
Российской академии наук,  
доктор физико-математических наук



Чарикова Татьяна Борисовна  
21.09.2020

Почтовый адрес:

620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Тел. +7 (343) 378-37-33, e-mail: charikova@imp.uran.ru

Подпись Т. Б. Чариковой удостоверяю

Ученый секретарь Института физики металлов

имени М. Н. Михеева УрО РАН  
кандидат физико-математических наук



Арапова Ирина Юрьевна