

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.

Никелиты лантана и празеодима обладают высокими значениями электропроводности, коэффициентов диффузии и обмена кислорода с поверхностью, каталитической активностью и, следовательно, являются перспективными материалами электрохимических устройств. Кристаллическая и дефектная структура данных оксидов, их фазовые равновесия и особенности синтеза подробно описаны в литературе, однако, влияние поверхности оксидов на механизм обмена никелитов лантана и празеодима с газообразным кислородом изучено недостаточно. Поэтому исследования, проведенные в диссертационной работе Тропина Евгения Сергеевича, являются актуальными и вносят существенный вклад в современные научные представления о данном классе материалов.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 131 странице, включает 46 рисунков и 14 таблиц. Библиографический список содержит 117 ссылок.

Во введении обоснована актуальность использования исследуемых материалов в качестве электродов электрохимических устройств, которые, в свою очередь, могут быть применены для реализации концепции распределенной энергетики и воплощения стратегии научно-технологического развития Российской Федерации.

Первая глава содержит литературный обзор современных исследований, направленных на изучение свойств никелитов лантана и празеодима.

Во второй главе приведены сведения о методиках синтеза оксидов, физико-химические методы аттестации и исследования свойств, включающие: рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой, рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию, метод лазерного светорассеяния, растровую электронную микроскопию, дифракцию обратнорассеянных электронов, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию рассеяния ионов малой энергии. Для получения информации о кинетике обмена с кислородом газовой фазы использованы две разновидности метода изотопного обмена. Данный набор

современных методов, выполненных на высокотехнологичном оборудовании, позволяет считать полученные результаты достоверными и соответствующими исследованиям мирового уровня.

Третья глава представляет собой результаты диссертационной работы и их обсуждение. Использование метода дифракции обратнорассеянных электронов позволило обнаружить, что допированные кальцием никелиты лантана на уровне микроструктуры представляют собой смесь нескольких фаз с различным содержанием кислорода и различными параметрами кристаллической решетки. В то же время, для недопированного никелита лантана, данное явление фазового расслоения не наблюдается.

При исследовании никелитов лантана $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0; 0.1; 0.3$) обнаружено, что коэффициенты диффузии и обмена кислорода с поверхностью оксидов снижаются с увеличением доли кальция. Экспериментальные данные показывают, что ионы кальция сегрегируются на поверхности допированных никелитов лантана, из чего автор диссертации делает вывод о негативном влиянии кальция на поверхностный обмен кислорода с газовой фазой.

Исследование никелита празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ показало смену лимитирующей стадии процесса обмена при изменении температуры, что, по мнению автора, связано с разложением исходной фазы и выделением оксида празеодима на поверхность. В работе показано, что двухступенчатая модель обмена кислородом в сложном оксиде $\text{Pr}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$, которая широко используется для описания данных, получаемых методом изотопного обмена, имеет ограниченную применимость.

В заключении сформулированы основные выводы диссертации, а также перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Научная новизна диссертационной работы выражается в следующем:

1. Установлено, что поверхность оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ терминирована центрами La–O, а в оксидах, допированных кальцием, ионы кальция сегрегируются на поверхности. Во всех исследованных никелитах лантана обнаружено отсутствие ионов никеля в слое поверхности, непосредственно контактирующем с газовой фазой.
2. Показано, что сегрегация катионов кальция на поверхности оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.1; 0.3$) приводит к изменению соотношения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода.

3. В допированных никелитах лантана обнаружено явление фазового расслоения, выражающееся в присутствии в поликристалле оксида зерен одного структурного типа, но с различными параметрами элементарной ячейки.

Результаты, полученные в диссертационной работе, опубликованы в четырех статьях в научных журналах *Physical Chemistry and Chemical Physics*, *Journal of Solid State Chemistry*, *Journal of Solid State Electrochemistry*; представлены на российских и международных конференциях.

В ходе знакомства с работой возникло несколько вопросов и замечаний:

1. На Рисунке 3.13 (б) и (в) ось ординат обозначена прописной буквой А, но подразумевается параметр «Время», измеряемый в минутах. Кроме того, на графике (в) наблюдается путаница с обозначением зависимостей.
2. Автор диссертации в одном из выводов работы сообщает о фазовом расслоении никелитов лантана, допированных кальцием, по параметру кристаллической решетки и содержанию кислорода, подтверждая свои выводы методом дифракции обратнорассеянных электронов. Данная особенность должна отражаться на спектрах рентгеновской дифракции в виде уширения рефлексов. Наблюдали ли Вы эти изменения? Возможно ли использование спектроскопии комбинационного рассеяния для дополнительного подтверждения сделанного вывода?
3. На рисунке 3.2 кислородная нестехиометрия в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ приведена для x 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4. По какой причине для исследований были выбраны материалы с $x=0.1$ и 0.3?
4. Как Вы предполагаете, какая движущая сила способствует сегрегации ионов кальция на поверхности никелитов лантана?
5. Как Вы считаете, почему центры Pr-O в никелате способствуют большей скорости обмена с кислородом газовой фазы по сравнению с центрами La-O или в большей степени влияет оксид празеодима, выделившийся на поверхности при разложении основной фазы?
6. Данные на рисунке 3.27 (а) имеют не типичную зависимость изменения мольных долей кислорода в газовой фазе от времени, имеющие некоторое противоречие с другим методом сорбции кислорода. Были ли эти данные воспроизводимы на нескольких образцах?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

В целом, диссертация является законченным и самостоятельным научным исследованием, в котором решаются задачи по выявлению закономерностей влияния химического состава и дефектной структуры поверхности и объема оксидов на основе никелитов лантана и празеодима на кинетику их взаимодействия с кислородом газовой фазы. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия.

По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и полученных результатов, а также их достоверности, 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 ее автор Тропин Евгений Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

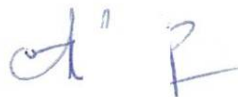
Старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук,

кандидат химических наук



Марков Алексей Александрович

05.10.2020

Почтовый адрес:

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Подпись А.А. Маркова удостоверяю

Ученый секретарь Института

химии твердого тела УрО РАН,

кандидат химических наук



Богданова Екатерина Анатольевна