

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова»

А.А.Федянин

«24» мая 2017г.

### ОТЗЫВ

**ведущей организации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»**

на диссертационную работу ГИЛЕВА АРТЕМА РУДОЛЬФОВИЧА  
«Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Актуальность темы.

Поиск и создание материалов с функциональными свойствами являются важнейшей задачей материаловедения. Основная задача направления это нахождение путей целенаправленного управления свойствами. Особый интерес привлекают оксидные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран, катализаторов и датчиков. Дегградация высокотемпературных электрохимических устройств является основной проблемой при их эксплуатации. Одним из направлений решения этой проблемы является поиск материалов способных работать в интервале температур 600-800°C без потери их эффективности. Генеральным направлением по решению этой проблемы является поиск новых материалов или модификация уже существующих.

В настоящее время большое число работ посвящено изучению оксидных фаз построенных на основе структуры типа  $K_2NiF_4$ . Одним из перспективных оксидов для электродных материалов ТОТЭ является никелат лантана состава  $La_2NiO_{4+\delta}$  и производные на его основе. Введение катионов стронция, железа или марганца в структуру никелата лантана существенно меняют свойства подобных материалов. Однако,

Вход. № 209/05 «13» 06 2017г.  
ОАНПК УПКВК УРФУ

до настоящего времени твердые растворы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  мало изучены хотя известно, что введение катионов стронция повышает общую электропроводность, а введение железа и марганца способствует быстрому кислородно-ионному транспорту. Фактором определяющим актуальность данной работы являются поиск и оптимизация состава фаз на основе никелата лантана для получения высокоэффективного катодного материала. С учетом вышесказанного тематика диссертационной работы А. Р. Гилева, является, несомненно, актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

Структура работы и основные результаты.

Диссертация состоит из **введения, шести глав, выводов и списка литературы**. Работа изложена на 160 страницах, содержит 89 рисунков и 16 таблиц, в списке литературы имеется 162 наименований цитируемой литературы. В целом работа хорошо методологически продумана и построена. В тексте четко изложены литературные данные и полученные экспериментальные результаты.

Во **Введении** диссертации обосновывается актуальность работы, формулируются ее основные цели и конкретные задачи исследований. Там же выделена научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Во введении приведены положения выносимые на защиту.

В **Главе 1** приводится обзор литературы, состоящий из двух частей и постановки задачи исследования. В *литературном обзоре* проведен аналитический обзор литературных данных. В первой части литературного обзора приведены данные по строению и свойствам недопированного  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Приведены данные по синтезу этой фазы. Рассмотрена кристаллическая и дефектная структуры никелата лантана. Детально обсуждается кислородная и дефектная структуры  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . В этом разделе обзора особенное внимание уделяется транспортным свойствам и электронно-дырочной проводимости никелата лантана. В главе приведены данные по термическим и термодинамическим характеристикам никелата лантана. Кроме того в этом разделе приведены данные по химической совместимости никелата лантана с электролитами.

Во второй части литературного обзора приведены данные по строению и гомогенности замещенных никелатов лантана, а именно:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ . Приведены данные по областям существования, кислородной нестехиометрии, транспортным и термодинамическим свойствам разных систем.

Раздел 1 заканчивается квалифицированным обобщением имеющихся на сегодняшний день литературных данных и постановкой задач исследования.

В *Главе 2* описаны методы получения поликристаллических образцов, и керамики, приведены методы исследований образцов (рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, методы элементного анализа, определение кислородной нестехиометрии, термическое расширение, электропроводность, кислородопроницаемость, химическая совместимость). Применение разных методов исследования позволило автору получить новые и надежные экспериментальные данные.

*Глава 3* посвящена исследованию фазовых равновесий и строению сложных оксидов в системах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ). Установлены границы области гомогенности в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ . Построены изобарно-изотермический разрез системы  $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{“La}_2\text{FeO}_{4.5}\text{”} - \text{“Sr}_2\text{FeO}_4\text{”} - \text{“Sr}_2\text{NiO}_3\text{”}$ . Определены параметры элементарных ячеек ряда сложных оксидов. Установлен разный характер изменения параметров элементарных ячеек в оксидах при введении стронция и марганца.

В *Главе 4* приведены данные по исследованию температурных зависимостей физико-химических свойств систем  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) на воздухе. Изучена кислородная нестехиометрия и термическое расширение в сложных оксидах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ). Определена общая электропроводность и коэффициент Зеебека для этих оксидов. Установлено, что замещение лантана на стронций сопровождается увеличением проводимости, а замещение лантана на железо или марганец сопровождается уменьшением проводимости.

В *Главе 5* приведены результаты свойства исследованных оксидов в зависимости от парциального давления кислорода. Показано, что в исследуемых образцах присутствует нестехиометрия по металлам. Теоретически описана дефектная структура на примере двух моделей. В главе приведены экспериментальные данные по комплексному анализу электропроводности, коэффициента Зеебека и кислородной нестехиометрии в зависимости от парциального давления кислорода. Показано, что общая электропроводность сложных оксидов уменьшается, а коэффициент Зеебека возрастает при уменьшении парциального давления кислорода. На основании этого автор делает вывод о дырочном характере электронной составляющей проводимости.

*Глава 6* посвящена результатам сборки и аттестации модельных топливных ячеек, где исследуемые оксиды используются как катодные материалы. Установлено, что введение

стронция и железа в никелат лантана улучшает его электродные характеристики, что сказывается на производительности топливной ячейки.

Таким образом, несмотря на то, что никелаты лантана широко исследуются соискатель Гилев А.Р. получил новые результаты и внес вклад в копилку знаний об этих сложных оксидах. Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследований. Полученные экспериментальные данные не вызывают сомнений. Результаты работы новые и опубликованы в 3 статьях, а также доложены на 17 отечественных и международных конференциях. Поставленные цели и задачи достигнуты и решены в работе. В работе есть новизна и практическая значимость, которые подробно изложены в тексте диссертации. Работа изложена понятным, грамотным языком, оформление работы не вызывает каких-либо претензий.

В качестве замечаний, следует отметить следующие:

1) На стр. 136 (рис.6.1) приведены рентгенограммы сложных оксидов состоящие из нескольких фаз. На этом же рисунке приведены данные фазового анализа этих образцов с разнесением пиков соответствующей фазе. Однако, на рентгенограммах отсутствуют штрих-рентгенограммы исходных литературных данных по соответствующим фазам.

2) В главе 3 отмечается необычное изменение объема элементарной ячейки при замещении лантана на стронций, и никеля на марганец. Такое необычное изменение автор связывает только с изменением зарядов катионов. По-видимому, и размещение катионов по разным позициям также будет влиять на изменение параметров. Об этом автор ничего не пишет хотя в этой же главе приведены данные по уточнению структур этих сложных оксидов методом Ритвельда и естественно автор размещал катионы по определенным позициям. Почему для объяснения изменения параметров не использовали структурные данные?

3) Желательно было бы объединить некоторые выводы. 11 выводов для кандидатской диссертации это много.

4) В автореферате глава 2 (стр.6) частично дублирует данные приведенные в разделе «методология и методы исследования» (стр.5). В диссертации эти данные приведены в главе 2 и введении.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях и представляет собой законченную научно-квалификационную работу.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию на: факультете наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химическом и физическом факультетах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и С.-Петербургского государственного университета, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова (г. Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Тюменском и Новосибирском национальном исследовательском государственных университетах, Институте физики им. Л.В. Киренского (г. Красноярск), а также предприятиях и научно-исследовательских институтах, занимающихся получением, исследованием и применением ионпроводящих материалов, учебных заведениях в курсах лекций по материаловедению.

Диссертационная работа Гилева А.Р. «Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов» в целом представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике и на высоком экспериментальном уровне в которой содержатся решения задач, направленных на установление взаимосвязи дефектной структуры со свойствами сложных оксидов. Достоверность результатов обеспечена использованием современного оборудования, и согласованностью результатов, полученных разными методами.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 («физическая химия») и удовлетворяет требованиям ВАК РФ п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям:

Результаты работы, их актуальность, новизна, практическая и научная значимость, а также квалификация соискателя не оставляют сомнений о необходимости присуждения Гилеву Артему Рудольфовичу искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 («физическая химия»).

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Отзыв подготовил- профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Стефанович Сергей Юрьевич, доктор физико-математических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия). (Стефанович Сергей Юрьевич, e-mail: [s\\_stefanovich@mail.ru](mailto:s_stefanovich@mail.ru), телефон: (495) 939-21-38).

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 1 от 18 мая 2017 г.

Заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

д.х.н., профессор


 В.В. Авдеев

(Авдеев Виктор Васильевич, телефон: (495) 939-59-88, e-mail: avdeev@highp.chem.msu.ru)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов.

Секретарь заседания,

к.х.н., доцент


 Барышникова О.В.

(Барышникова Оксана Владимировна)

Зам. декана Химического факультета МГУ

имени М.В.Ломоносова по научной работе,

д.х.н., профессор

 С.Н.Калмыков

(Калмыков Степан Николаевич)