

## ОТЗЫВ

Официального оппонента 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В настоящее время во всём мире активно ведётся разработка альтернативных источников энергии, среди которых одно из ведущих мест занимают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Одной из основных проблем при эксплуатации высокотемпературных электрохимических устройств, к которым относятся ТОТЭ, является деградация компонентов устройства: электродов, коммутационных материалов. Поэтому работы, направленные на получение новых функциональных материалов для ТОТЭ, обладающих высокой электропроводностью, механической прочностью, химической и термодинамической стабильностью, хорошей термостойкостью и позволяющих снизить рабочие температуры устройства являются весьма **актуальными**.

Наряду с традиционно исследуемыми соединениями со структурой перовскита одними из наиболее перспективных электродных материалов для ТОТЭ считаются относительно недавно полученные сложные оксиды на основе никелата лантана  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . В литературе имеются сведения о методах получения, структуре и физико-химических свойствах материалов на основе  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , полученных частичным замещением лантана на стронций или никеля на железо, однако области их термодинамической устойчивости, кислородная нестехиометрия, дефектная структура, транспортные свойства исследованы недостаточно, а данные о сложных оксидах на основе никелата лантана, в которых проводится замещение одновременно в обеих катионных подрешётках, весьма ограничены. Поэтому тематика диссертационной работы А.Р.Гилева, посвящённой комплексному изучению условий получения, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов на основе никелата лантана в системах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ), является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Целью работы являлось определение границ существования твёрдых растворов в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ , изучение кристаллической, дефектной структуры, кислородной нестехиометрии и транспортных свойств сложных оксидов в системах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ). Диссертация изложена на 160 страницах, состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Последний насчитывает 162 источника.

В процессе выполнения работы автором получен большой объём экспериментальных данных, касающихся фазовых равновесий, кристаллической и дефектной структуры, зависимости кислородной нестехиометрии и транспортных свойств сложных оксидов в системах  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) от температуры и парциального давления кислорода. Значительная часть представленных в диссертации результатов получена А.Р.Гилевым впервые. Среди результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- Впервые проведено систематическое изучение фазовых равновесий в системе  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  и построен изобарно-изотермический разрез  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -« $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ »-« $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ »-« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ » при  $1100^\circ\text{C}$ ;

- Впервые определена термодинамическая стабильность в области низких парциальных давлений кислорода и зависимость кислородной нестехиометрии, общей электропроводности и коэффициентов Зеебека от парциальных давлений кислорода для ряда сложных оксидов системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ;

- Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии, общей электропроводности и коэффициентов Зеебека от температуры на воздухе, а также определены коэффициенты термического расширения для ряда сложных оксидов систем  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ );

- Впервые экспериментально определена кислородопроницаемость и рассчитаны значения ионной проводимости, а также коэффициентов диффузии межзельного кислорода и кислородных вакансий для ряда сложных оксидов системы  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ , а также выполнен количественный анализ дефектной структуры для образца состава  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ ;

- Впервые проведено моделирование температурных зависимостей коэффициента Зеебека с учётом спинового состояния катионов  $\text{Ni}^{3+}$ , а также рассчитаны подвижности электронных дырок для случаев высоко- и низкоспинового состояния ионов  $\text{Ni}^{3+}$  для сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5-0,8$ ;  $y = 0,1-0,5$ ) и  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,8-0,9$ ).

Как видно, объём данных, полученных автором впервые, довольно велик, что говорит о высокой степени научной новизны результатов, изложенных в работе..

Основной потенциальной областью **практического применения** исследованных в диссертации сложных оксидов является использование их в качестве электродных материалов для ТОТЭ. При этом основным условием является отсутствие химического взаимодействия между электродными материалами и электролитом. Автором работы показано, что при высоких температурах химическое взаимодействие сложных оксидов на основе  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  с твёрдым кислородпроводящим электролитом на основе галлата лантана, считающегося в настоящее время одним из наиболее перспективных, имеет место, однако использование тонких слоёв протекторного электролита на основе  $\text{CeO}_2$  позволяет исключить значительное химическое взаимодействие как в условиях сборки, так и при работе топливных ячеек. Аттестация топливных ячеек с применением в качестве катодных материалов  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,1-0,4$ ) методом снятия поляризационных кривых показала, что допирование никелата лантана стронцием и железом позволяет улучшить характеристики электродов и увеличить производительность топливной ячейки. Анализ границ электрод – электролит методом сканирующей электронной микроскопии на сколах таблеток после разборки ячеек показал отсутствие химического взаимодействия и хорошую адгезию между составными частями ячейки. Таким образом, полученные автором диссертации результаты подтверждают перспективность применения исследованных сложных оксидов в качестве электродных материалов ТОТЭ. Наилучшие результаты показала ячейка с катодом  $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ .

Изобарно-изотермический разрез квазичетверной системы  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -« $\text{Sr}_2\text{NiO}_3$ »-« $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ »-« $\text{La}_2\text{FeO}_{4,5}$ » (раздел 3.1) может служить справочным материалом.

В работе использованы современные эффективные методы исследования. Рентгеновская дифракция, в том числе высокотемпературная, применялась для аттестации кристаллической структуры и исследования фазовых равновесий, дилатометрия – для определения термического расширения. Кислородную нестехиометрию изучали методами термогравиметрии, кулонометрического титрования и окислительно-восстановительного титрования. Общую электропроводность и термо-эдс измеряли, используя четырёхконтактный метод на переменном токе. Микроструктуру образцов исследовали сканирующей электронной микроскопией. Для характеристики кислород-ионного транспорта измерялась кислородопроницаемость при создании градиента парциального давления кислорода. Измерения физико-химических характеристик исследованных материалов выполнены на современных приборах, изготовленных признанными мировыми производителями научного оборудования, все экспериментальные методики применяются автором корректно, результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом. Следует отметить тщательность проведения синтеза,

подготовки и аттестации образцов. Таким образом, сомнений в **достоверности** полученных результатах не возникает.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Почему в правой части уравнения 2.5 (стр.53) отсутствуют стехиометрические коэффициенты для железа и никеля (соответственно  $y$  и  $1-y$ )? В формуле 2.6 для расчёта коэффициента нестехиометрии  $M_B$  представляет собой сумму молярных масс продуктов восстановления с учётом стехиометрических коэффициентов в уравнении (2.5). Неучёт этих коэффициентов скажется на рассчитанной величине  $\delta$ ;
2. Химическое взаимодействие между  $La_2NiO_{4+\delta}$  и твёрдым электролитом на основе галлата лантана активно протекает при  $1300^\circ C$ , при  $1000^\circ C$  видимого взаимодействия в течение 50 часов уже не наблюдается. Значит ли это, что протекторный электролит необходим только на стадии сборки ячеек, а при температуре эксплуатации ( $700^\circ C$ ) взаимодействие электрода с электролитом будет практически отсутствовать и при условии исключения высокотемпературной стадии можно было бы обойтись без защитного слоя?
3. В уравнении 4.2 (стр.76) число атомов железа и кислорода в левой и правой части не совпадает. Коэффициент «2» перед  $Fe_2O_3$  в левой части, по-видимому, является лишним;

Материалы диссертации достаточно полно отражены в научных публикациях (три статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК) и получили надёжную апробацию на семнадцати российских и международных конференциях. Автореферат диссертации соответствует её содержанию. В диссертации изложены новые, научно обоснованные результаты по получению и исследованию новых функциональных материалов для высокотемпературных электрохимических устройств, имеющие существенное значение для развития физической химии твёрдого тела, таким образом, рецензируемая работа соответствует требованиям п.9 положения о присуждении учёных степеней.

По актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы и научной значимости полученных результатов диссертация А.Р.Гилева удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент  
Шехтман Георгий Шаевич

Шехтман Г.Ш.

доктор химических наук  
ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской Академии наук  
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20  
старший научный сотрудник  
лаборатории химических источников тока  
тел.: (343)3623537  
e-mail: [Shekhtman@ihte.uran.ru](mailto:Shekhtman@ihte.uran.ru)

08 июня 2017 года

Подлинность подписи Г.Ш.Шехтмана удостоверяю  
Учёный секретарь ИВТЭ УрО РАН  
кандидат химических наук

А.О.Кодинцева