

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Брюзгиной Анны Владимировны «Синтез и физико-химические свойства ферритов и кобальтитов иттрия и бария», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Диссертация Брюзгиной Анны Владимировны посвящена исследованию фазовых равновесий в системе $Y_2O_3 - Fe_2O_3 - CoO - BaO$ и установлению взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией, и электрофизическими свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в этой системе. Работа продолжает и развивает исследования сложных оксидных систем, которые успешно ведутся в течении многих лет на кафедре физической и неорганической химии Уральского федерального университета.

Актуальность темы диссертационной работы несомненна и обусловлена востребованностью ферритов и кобальтитов иттрия и бария в различных областях благодаря широкому спектру их функциональных свойств, включая каталитические для многих практически значимых процессов, сенсорных для датчиков на различные газы и электропроводящих, позволяющих использовать эти оксиды в твердотельных топливных элементах.

Цель и задачи работы, полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация А.В. Брюзгиной вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии сложных оксидных систем, существенно восполняя сведения о рассматриваемой четверной системе и уточняя противоречивость уже имеющихся данных.

Основными элементами **новизны и научной значимости** диссертационной работы являются следующие результаты.

1. Экспериментально построенные и смоделированные в более широких температурных интервалах диаграммы состояний и выявленные области гомогенности в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Анализ полученных данных позволил выявить общие закономерности зависимости стабильности соединений, уточнить их состав, дать объяснения сложностям их синтеза.

2. Совокупность новых кристаллохимических данных для большого числа соединений с перовскитоподобной структурой разного типа и сложного состава. Существенным моментом является обнаруженное упорядочение в пятислойных структурах, приводящее к чередованию трехслойного феррита и двухслойного кобальтита иттрия и бария и объясняющее пределы области гомогенности и существования твердых растворов.

3. Данные о кислородной нестехиометрии и степени окисления железа и кобальта и их взаимосвязь с электропроводностью, что позволило установить природу носителей заряда, температурно-активационный характер электропроводности, описать ее механизм.

4. Результаты изучения химической совместимости ряда оксидов из числа исследованных с материалами твердых электролитов, демонстрирующие возможность практического использования полученных результатов и позволяющие сделать выбор условий их эксплуатации.

Полученные данные о диаграммах состояний, структуре и свойствах рассматриваемых перовскитоподобных соединений помимо **фундаментальной значимости** для физической химии материалов, химии твердого тела и электрохимии обладают и **практической значимостью**, поскольку имеют перспективы применения при создании электрохимических устройствах, в частности электродов высокотемпературных топливных элементов, а также катализаторов и газовых сенсоров. Следует также отметить, что примененные в диссертационной работе подходы и приемы исследования имеют определенное методологическое значение, а полученные данные являются справочным материалом, и все они могут быть использованы при изучении других сложных оксидных систем.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной и расчетной работы. При этом был использован комплекс современных физических методов, таких как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, включая высокотемпературные измерения, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, термогравиметрия, дилатометрия, вольтамперметрия. Исследования кислородной нестехиометрии проводились методами восстановления оксидов в потоке водорода и йодометрического титрования. Для структурных расчетов привлечены программные продукты последнего поколения.

Достоверность полученных экспериментальных результатов, обосновывается применением широкого спектра взаимодополняющих физико-химических методов исследования, реализованных на современном оборудовании. Обработка и обсуждение результатов проведены грамотно с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям. Интерпретация результатов и выводы, сделанные на их основе, аргументированы.

Результаты работы прошли хорошую апробацию на многочисленных международных и российских конференциях и опубликованы в 6 статьях в журналах из перечня ВАК и баз Web of Science и Scopus, в частности таких высокорейтинговых профильных изданиях как Journal of Solid State Chemistry и Materials Letters.

Диссертация написана четко и ясно, на хорошем научном языке, аккуратно оформлена, иллюстративный материал информативен. Текст диссертации демонстрирует, что работа в целом является хорошо спланированным, проведенным на высоком научном уровне исследованием. Вместе с тем, по тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. В работе получены два типа оксидов, обладающих структурой трехслойного перовскита: $Y_{1.05}Ba_{1.92}Fe_{3.03}O_{8+\delta}$ и $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ ($n=0.34, 0.36$). Было бы целесообразно сопоставить свойства этих оксидов и обсудить имеющиеся сходство и различия с точки зрения изменения химического состава.

2. Были ли попытки получить стехиометрический по металлическим компонентам оксид $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ путем варьирования при синтезе парциального давления кислорода? Тем более что косвенные подтверждения такой возможности приводятся в работе на стр. 104.

3. Почему при примерно сопоставимых отношениях концентраций Co^{2+}/Co^{3+} в трехслойных и пятислойных оксидах (стр. 120) электропроводность при 1373 К для пятислойных хотя и немного, но все же выше чем в трехслойных оксидах (стр. 124)?

4. Почему некоторые линии на смоделированных диаграммах состояния системы $\frac{1}{2}Y_2O_3-\frac{1}{2}Fe_2O_3-CoO$ (рис. 4.26 б, в) проведены пунктиром?

5. При обсуждении электротранспортных свойств оксидов $YFe_{1-x}Co_xO_3$ автор не объясняет причины возникновения максимума на температурной зависимости коэффициента Зеебека. Есть ли какие-то предположения на этот счет?

Приведенные вопросы и замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации.

Задачи работы, круг объектов, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация А.В. Брюзгиной является результатом сложного, целенаправленного исследования и представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты вносят заметный вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии неорганических материалов.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Брюзгиной Анны Владимировны «Синтез и физико-химические свойства ферритов и кобальтитов иттрия и бария» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки), а ее автор, Брюзгина Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Доктор химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия), профессор, профессор кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

 Зверева Ирина Алексеевна

14 июня 2023 г.

Контактная информация:

198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект, дом 26

Институт химии СПбГУ

Е-почта: irina.zvereva@spbu.ru Тел.: +7-9043305019

ПОДПИСЬ РУКИ
УДОСТОВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК УПРАВЛЕНИЯ КАДРОМ
МОРОЗОВА С. П.

14 ИЮН 2023

