

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Головачева Ивана Борисовича

«Кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия и физико-химические свойства оксидов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа И.Б. Головачева посвящена исследованию кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов с перовскитоподобной структурой. Исследуемые вещества обладают смешанной кислородной и электронной проводимостью и могут найти применение в качестве материалов для катодов твердооксидных топливных элементов либо кислородпроницаемых мембран. Хотя к настоящему моменту в литературе достаточно подробно описаны соединения, образующиеся в бинарных $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO}$, BaO--MeO и тройных $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--MeO}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$) системах, сведения об оксидах при одновременном присутствии самария и бария в А-подрешетке и железа и кобальта в В-подрешетке немногочисленны. Таким образом, установление взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией и физико-химическими свойствами оксидов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ является **актуальной** задачей как с точки зрения фундаментальной химии, так и возможного практического использования.

В работе автор применил широкий спектр современных физико-химических методов, что позволило провести детальное изучение свойств оксидов. Комплексный подход к анализу экспериментальных данных делает выводы работы **достоверными и надежными**, что особенно важно для дальнейшего развития исследуемой темы.

Общий объем работы составляет 127 страниц. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка источников, включающего 158 наименований.

В первом разделе диссертации представлен литературный обзор, в котором автор систематизирует существующие исследования по кристаллической структуре, кислородной нестехиометрии и физико-химическим свойствам оксидов со структурой перовскита. Обзор делится на тематические блоки в зависимости от состава оксидов и существования сверхструктурных упорядочений. Критически анализируя существующие исследования, автор подчеркивает как их достижения, так и существующие пробелы, что позволяет поставить задачи проводимого исследования.

Второй раздел диссертации посвящен описанию методик, применяемых для синтеза и аттестации свойств исследуемых оксидов. В числе методов изучения структуры

и фазового состава рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия. Термогравиметрический анализ, йодометрическое титрование и кулонометрическое титрование использованы для исследования кислородной нестехиометрии. Автором изучены дилатометрия, электропроводность, измеренная 4-х контактным методом, и коэффициенты термо-ЭДС.

В третьем и четвертом разделах приведены результаты исследования пятислойных упорядоченных $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ и разупорядоченных $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ оксидов со структурой перовскита, соответственно. Определен фазовый состав полученных образцов и кристаллическая структура однофазных оксидов. Для пятислойных оксидов подтверждено наличие сверхструктурного упорядочения. Получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. На основании данных кулонометрического титрования для $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ автором была предложена модель дефектной структуры, учитывающая особенности послойного расположения атомов и рассчитаны термодинамические характеристики реакций дефектообразования. Показано, что полученные данные термического расширения и результаты измерения общей электропроводности хорошо коррелируют с зависимостями изменения кислородной нестехиометрии.

В заключении автор подводит итоги проведенного исследования, обобщая основные результаты и выводы, полученные в процессе анализа свойств оксидов в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$. Указывается на влияние соотношений компонентов на возможность образования оксидов, кислородную нестехиометрию и функциональные свойства. Автор отмечает, что изменения в составе могут значительно влиять на физико-химические характеристики материалов. В заключении рассматриваются перспективы для дальнейших исследований.

По диссертационной работе и автореферату возникли следующие вопросы и замечания:

1. Автор допустил ряд неудачных выражений и терминов:

Стр. 7, п.7. «Измерения ... проводили четырёх-контактным методом на воздухе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода». Видимо, автор имел в виду: на воздухе в зависимости от температуры и в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода.

Стр. 33. «Перовскитоподобные оксиды $\text{YBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ и частично замещенный кальцием по иттрию ($\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x$) $\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ » – как вариант: «и состава с частичным замещением иттрия на кальций».

Стр. 39 и далее по тексту (стр. 45, 53, 55 и т.д.) при описании методик синтеза автор использует термин «технология».

Стр. 92. «Нами было подтверждено образование медленно охлажденного феррита бария с гексагональной структурой».

2. Стр. 80, рис. 3.8. Плато на изотермических зависимостях содержания кислорода и средней степени окисления железа в $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ при средней степени окисления 3.1 автор связывает с неэквивалентностью позиций железа, находящихся между различными по химической природе слоями А-катионов. Не понятно, как Sm и Ba, или их комбинация, может повлиять на зарядовое состояние ионов железа. Использовал ли автор в работе Мёссбауэровскую спектроскопию, чтобы подтвердить наличие ионов железа в различном состоянии?

3. Стр. 81, ур. 3.2. Согласно данным Мёссбауэровской спектроскопии в перовскитоподобных оксидах не наблюдается состояние Fe^{2+} . На каких экспериментальных фактах основано предположение о наличии существенного электронного разупорядочения Fe^{3+} , которое необходимо принимать во внимание?

4. Стр. 85, рис. 3.11. Излом на кривой в районе $15-\delta \sim 12.75$ автор связывает с переходом кобальта и железа в состояния Co^{2+} и Fe^{3+} (стр. 86). Дальнейшее снижение содержание кислорода в образце автор связывает с восстановлением ионов железа до состояния Fe^{2+} . На чем основано данное предположение? Проводились ли Мёссбауэровские исследования или РФА для данных образцов для определения состояния железа и фазового состава?

5. Стр. 103, табл. 4.5. В таблице перепутаны значения E_a (в кДж/моль) для соединений.

6. Стр. 109. Автором предполагается использовать исследованные соединения в качестве катодов твердооксидных топливных элементов. Однако катодные материалы должны обладать хорошей электропроводностью, электропроводность при рабочих температурах ТОТЭ на уровне 12-30 См/см, обнаруженная в исследуемых соединениях, является довольно низкой.

Вопросы и замечания, обозначенные выше, носят преимущественно уточняющий характер и не влияют на общее положительное впечатление о представленной работе. Содержание работы однозначно **соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.**

Таким образом, по актуальности, новизне, теоретической и практической значимости диссертационная работа Головачева И.Б. соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», являясь научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для создания материалов для катодов твердооксидных топливных элементов и кислородпроницаемых

мембран. Автор представленной диссертационной работы Головачев Иван Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (1.4.15. Химия твердого
тела), член-корреспондент РАН,
директор Института химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук



Немудрый Александр
Петрович

Дата: 29.11.2024

Адрес:

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Тел. +7(383) 332-40-02

Эл. почта: nemudry@solid.nsc.ru

Даю свое согласие на обработку персональных данных



Подпись Немудрого А.П. удостоверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН



д.х.н. Г.П. Шахтшнейдер

