

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

Диссертация Головачева И.Б. представляет собой комплексное и завершённое исследование в области физической химии сложнооксидных материалов, направленное на изучение кристаллической структуры и свойств сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, так как эти соединения остаются предметом интенсивных исследований вследствие наличия у них уникального набора физико-химических свойств, открывающих широкие возможности потенциальных применений в электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, катализаторы, сенсоры и др. **Актуальность** этой работы обоснована как интересом со стороны научного сообщества, так и потребностью в разработке новых устройств и технологий для эффективного использования альтернативных источников энергии. В связи с этим поиск новых материалов для электрохимических устройств и установление взаимосвязи между катионным составом, кислородной нестехиометрией, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами оксидов в системах, содержащих самарий, барий, железо и кобальт является актуальной исследовательской задачей.

Научная новизна работы заключается в получении новых сведений о структуре и свойствах сложных оксидов, образующихся в системе $\frac{1}{2}\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--BaO--}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$. В работе предложена новая модель дефектной структуры оксида $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-8}$, которая была верифицирована с использованием экспериментальных результатов кулонометрического титрования. Полученные данные показывают значительное влияние состава оксидов на их структуру и физико-химические свойства.

Структура и основное содержание работы

Рецензируемая работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 127 страницах, работа содержит 60 рисунков и 28 таблиц, список литературы насчитывает 158 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования; сформулированы цель и основные задачи работы; описывается предлагаемый автором подход решения поставленных задач; характеризуется степень новизны полученных результатов, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы, в котором достаточно подробно представлены и проанализированы имеющиеся сведения о свойствах оксидных соединений со структурой перовскита. Обзор структурирован по тематическим блокам в зависимости от состава оксидов и наличия сверхструктурных упорядочений. На основании собранного материала, автор выделяет достоверные результаты и имеющиеся противоречия, на основании которых обоснованно выбраны объекты исследования и поставлены задачи.

Во второй главе диссертации подробно описаны экспериментальные методы и подходы, применяемые для синтеза и анализа свойств исследуемых оксидов, включая рентгенофазовый анализ, просвечивающую электронную микроскопию, термогравиметрический анализ и титриметрические методы исследования кислородной нестехиометрии.

В третьей главе представлены результаты исследования пятислойных упорядоченных оксидов состава $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$. Определена область гомогенности твердого раствора при изменении содержания кобальта, установлена кристаллическая структура оксидов. Определено содержание кислорода в упорядоченных оксидах и его изменение при варьировании $p\text{O}_2$ в газовой фазе. Предложена модель дефектной структуры $\text{Sm}_{1.875}\text{Ba}_{3.125}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$, отражающая упорядочение катионов в А-позициях вдоль оси c , а также рассчитаны термодинамические параметры реакций дефектообразования. Показано, что результаты термического расширения и измерения общей электропроводности хорошо коррелируют с зависимостями кислородной нестехиометрии.

В четвертой главе описаны перовскитоподобная структура и свойства неупорядоченных твердых растворов $\text{Sm}_n\text{Ba}_{1-n}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.

В заключительной части автор обобщает результаты исследования, достигнутые в ходе изучения свойств оксидов, и указывает, что изменения в составе материалов значительно влияют на их физико-химические свойства.

Кроме того, в заключении обсуждены перспективы исследований в данной области.

Достоверность и обоснованность положений и выводов диссертации

Характеризуя работу в целом, следует отметить, что в ней представлен обширный экспериментальный и расчетный материал, используемая методология и уровень обработки и обобщения результатов соответствуют необходимым требованиям. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Научные положения, представленные в диссертации, достаточно обоснованы. К сильным сторонам работы относится использование автором современных высокоинформативных физико-химических методов, благодаря чему полученные данные не вызывают сомнения в их достоверности. Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на многочисленных конференциях. Выводы диссертационной работы достаточно полно и верно отражают полученные результаты. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации. Работа аккуратно оформлена и оставляет хорошее впечатление.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. На стр.89 диссертации утверждается, что при увеличении температуры от комнатной до 550–600°C происходит рост общей электропроводности $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ вследствие повышения подвижности носителей заряда – электронных дырок, а также увеличения их количества в процессе собственного электронного разупорядочения 3d-металла. Если увеличение подвижности дырок с температурой соответствует малополяронному механизму электропереноса, то увеличение концентрации дырок при низких температурах представляется менее вероятным.

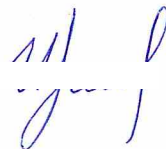
2. На стр.86 излом на изотермической зависимости содержания кислорода в $\text{Sm}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_{15-\delta}$ от парциального давления кислорода $p\text{O}_2 = 10^{-4}$ атм автор объясняет достижением степени окисления железа 3+, а кобальта – 2+. Как изменяется степень окисления железа и кобальта при меньших значениях $p\text{O}_2$?

3. На стр.69, в подписи к формуле (2.17) нужно было указать, что параметр α_p соответствует объемному коэффициенту термического расширения.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что диссертационная работа Головачева И.Б. представляет собой законченное научное исследование. Указанные вопросы и замечания носят преимущественно уточняющий характер и не влияют на общее хорошее впечатление о представленной работе. Считаю, что по совокупности квалификационных критериев **диссертационная работа соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ»**, а её автор, Головачев Иван Борисович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.4. Физическая химия.**

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
ведущий научный сотрудник
лаборатории оксидных систем
Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской
академии наук



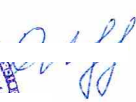
Леонидов Илья Аркадьевич

Дата: 25.11.2024 г.

620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
Тел.: +7 (343) 374-52-19
e-mail: i.a.leonidov@urfu.ru

Подпись Леонидова И.А. удостоверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института
химии твердого тела УрО РАН
кандидат химических наук



Липина Ольга Андреевна

