

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Давыдовой Марии Викторовны

«ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{PrO}_x\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ »,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Давыдовой Марии Викторовны «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{PrO}_x\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ » посвящена изучению фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов, обладающих структурой типа перовскита $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)(\text{B}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_3$, где А – редкоземельный элемент (РЗЭ), А' – щелочноземельный металл (ЩЗМ), а В и В' – 3d-металлы. Эти соединения характеризуются химической и термической стабильностью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода, а также характеризуются высокой кислородной подвижностью и электронной проводимостью. Эти свойства определяют область потенциальных применений в электрохимических устройствах.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 114 страницах, работа содержит 27 таблиц, 45 рисунков, список литературы из 153 наименований. В работе обоснована актуальность исследований, формулируются основная цель и задачи работы. Отмечены научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о публикации результатов исследований в зарубежной и российской научной печати и на научных конференциях различного уровня.

Целью исследований явилось установление фазовых равновесий в системах $\text{PrO}_x\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{PrO}_x\text{-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, составляющих систему $\text{PrO}_x\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ и определение влияния соотношения компонентов в А- и В-подрешетках на кристаллическую структуру образующихся сложных оксидов и их функциональные свойства.

Для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы апробированные методы синтеза, термогравиметрического анализа, определения фазового состава и уточнения структурных параметров, измерения проводящих свойств, термического расширения, что позволило получить обоснованную и достоверную информацию.

В работе получены следующие новые результаты, имеющие научную значимость:

проведено систематическое исследование фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем $\text{PrO}_x\text{-BaO-}$

$\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{PrO}_x-\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ при 1100 °С на воздухе, уточнены области гомогенности и структурные параметры твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$; получены и аттестованы сложные оксиды $\text{Ba}_{1.05}\text{Pr}_{1.95}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Ba}_6\text{Pr}_{2.1}\text{Fe}_{3.9}\text{O}_{15\pm\delta}$ и твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.75 \leq x < 1.0$), $\text{BaFe}_{1-k}\text{Pr}_k\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 < k \leq 0.1$), установлены температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ на воздухе, выявлены зависимости относительного термического расширения сложных оксидов на воздухе и рассчитаны КТР для $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$, получены изобарические зависимости электропроводности и термо-ЭДС спеченных образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в интервале температур 25–1100 °С на воздухе.

Полученные результаты могут быть полезными для практического использования при создании материалов для электрохимических устройств, построенный в работе изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{PrO}_x-\text{BaO}-\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}$ является справочным материалом.

При ознакомлении с диссертацией и авторефератом возникли следующие вопросы:

1. Скорости нагрева и охлаждения образцов при дилатометрических измерениях и при аттестации кислородной нестехиометрии существенно отличаются. Насколько корректна в этом случае интерпретация термического расширения за счет появления кислородных вакансий для нестехиометрических образцов?
2. Отличаются ли кристаллохимические данные медленно охлажденных и закаленных образцов? Зависят ли эти данные от скорости охлаждения?
3. Согласно рис. 4.12 состав $\text{PrFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ непрерывного твердого раствора квазибинарной системы $\text{PrCoO}_3-\text{PrFeO}_3$ является особой точкой, поскольку исходящие из нее коноды определяют триангуляцию фазового треугольника $\text{CoO}-\text{PrO}_x-\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Какие структурные особенности $\text{PrFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ могут определять ход конод, если на концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора для этого образца особенностей не наблюдается?

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. В работе заявлено использование высокотемпературной рентгенографии. Однако ни результатов высокотемпературных исследований, ни их обсуждения в работе не представлено. В этом плане было бы уместно провести сопоставление данных дилатометрических и рентгенографических исследований.
2. В работе приведены сведения по термическому расширению образцов, содержание кислорода в которых близко к стехиометрическому. Указано, что перегиб на температурных зависимостях может быть обусловлен изменением спинового состояния ионов кобальта. Однако это противоречит литературным данным, приведенным на стр. 36 диссертации (рис. 1.16) где

изменение спинового состояния ионов кобальта привело к уменьшению КТР.

Материал диссертации Давыдовой Марии Викторовны «ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $\text{PrO}_x\text{-BaO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ », является актуальным, обладает научной новизной, достоверностью и практической значимостью. Результаты работы могут найти приложение в фундаментальных разработках и материаловедческой практике. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации.

Считаю, что диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки), и отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Давыдова Мария Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

«26» ноября 2025

Официальный оппонент:



Красненко Т. И.

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,
доктор химических наук,
специальность 02.00.04 – физическая химия, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии твердого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 362-33-03

Факс: (343)374-44-95

Эл. почта: krasnenko@ihim.uran.ru

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии твердого тела
УрО РАН, кандидат химиче



Липина О.А.