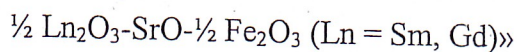


ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Хвостовой Лады Вячеславовны

на тему: «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в системах



по специальности 02.00.04 -- физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений. Работа посвящена исследованию фазовых равновесий, структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = Sm, Gd). Соединения со структурой перовскита ABO_3 и его производных, принадлежащих гомологической серии Раддлесдена-Поппера ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$), образующиеся в указанных системах, вызывают интерес благодаря высоким значениям смешанной электронной и кислород-ионной проводимости, средним значениям коэффициента теплового расширения (КТР) и их стабильности в восстановительной атмосфере. В связи с этим возникает необходимость определить закономерности образования соединений, особенности строения и установить корреляцию между химическим составом, кристаллической структурой и свойствами, а также наметить пути их практического использования. Эти исследования позволят внести вклад в физическую химию оксидных материалов.

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = Sm, Gd).

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Определить границы существования твердых растворов в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ln = Sm, Gd) и их кристаллическую структуру;
2. Установить фазовые равновесия в указанных системах;
3. Получить зависимости кислородной нестехиометрии для твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{3-2}\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Ln = Sm, Gd) в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе;
4. Изучить зависимость кислородной нестехиометрии твердого раствора $\text{Sr}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$ от давления кислорода, проанализировать дефектную структуру образца;

5. Установить температурную зависимость общей электропроводности оксидов $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) на воздухе;
6. Рассчитать коэффициент термического расширения для твердых растворов $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$;
7. Исследовать химическую совместимость сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4-\delta}$ ($y = 0.8$) с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$).

Таким образом, диссертационную работу Хвостовой Л. В. следует признать актуальным научным исследованием, отвечающим запросам практики и физической химии оксидных материалов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, достигается использованием современного оборудования, воспроизводимостью результатов измерений, сопоставлением полученных результатов с известными литературными данными по аналогичной теме и апробацией результатов в авторитетных рецензируемых изданиях.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается применением современных экспериментальных методов физической химии, в результате которых впервые получены следующие результаты:

- изучены фазовые равновесия, построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-\frac{1}{2}Fe_2O_3$ ($Ln = Sm, Gd$) при 1100 °C на воздухе и получены соединения $Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$, $Sr_{3.2}Gd_{0.8}Fe_3O_{10-\delta}$;
- установлены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$ ($z = 0.3; 1.8$), $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$, $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_2O_{7-\delta}$;
- рассчитаны КТР оксидов $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$ в широком интервале температур на воздухе;
- получены температурные зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС образцов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$), $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.9$), $Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$, $Sr_{3.2}Gd_{0.8}Fe_3O_{10-\delta}$;
- в рамках модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения проанализирована дефектная структура и получена зависимость величины δ от парциального давления кислорода образца $Sr_{0.3}Sm_{0.7}FeO_{3-\delta}$;

- для образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0.5$) и $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y = 0.8$) исследована термическая и химическая совместимость с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$) от температуры на воздухе.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов несомненна, т.к. они важны как в теоретическом аспекте (энергетика, мембранное материаловедение), так и в практическом для разработки новых материалов в качестве катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов энергетических устройств для преобразования в электричество химической энергии различных видов топлива. Также они являются перспективными материалами для использования в качестве кислородопроницаемых мембран, химических сенсоров и катализаторов.

Следует рекомендовать использовать результаты и выводы диссертации в организациях, ведущих теоретические и прикладные исследования в области высокотемпературных твердооксидных топливных элементов: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербургский государственный университет.

Оценивая содержание диссертации, ее завершенность следует отметить, что в ней исследованы сложные оксиды, образующиеся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$), которые выступают в качестве аналогичных систем, содержащих другие ионы лантаноидов. Изучены фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов. Работа написана на высоком теоретическом уровне, ясным языком, современным стилем. Автореферат в полной степени отражает содержание диссертации. Основные результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях и опубликованы в 4-х реферируемых статьях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus. Две статьи изложены в журналах с $\text{IF} = 3.2$ и 2.7 . Кроме того, опубликовано 28 наименований тезисов докладов и трудов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 103 страницы печатного текста, включая 33 таблицы, 59 рисунков. Список литературы включает 128 библиографических наименований.

Отметим недостатки в содержании и оформлении диссертации.

1. Соискатель не рассматривает возможность частичного восстановления ионов самария $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ в соответствующих твердых растворах и влияние этого процесса на физико-химические свойства образцов.

2. В работе не описываются погрешности измерений (кроме измерений ЛКТР).

3. В выводах 1-4 диссертации дается лишь констатация результатов исследований, а не теоретически осмысленные положения, вытекающие из экспериментов.

Однако эти замечания не могут изменить общего хорошего впечатления от диссертационной работы.

Таким образом, диссертация Хвостовой Лады Вячеславовны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи определения фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) и физико-химических свойств нестехиометрических оксидов при разных температуре и давлении кислорода (терморасширение, электропроводность), имеющей значение для развития физической химии оксидных материалов, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Хвостова Лада Вячеславовна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
тел. (343) 374-5219
адрес электронной почты: zuev@ihim.uran.ru

 / Зув Михаил Георгиевич /

Дата 1 декабря 2020 г.

Подпись М.Г. Зуева Заверено:

Подпись секретаря ИХТТ УрО РАН 