

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Хвостовой Лады Вячеславовны на тему: «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Хвостовой Лады Вячеславовны посвящена исследованию фазовых равновесий, а также влиянию кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии на физико-химические свойства сложных оксидов, образующихся в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$).

Актуальность. Сложные оксиды со структурами перовскита и его производными, содержащие катионы переменной валентности проявляют одновременно высокие электронную и кислород-ионную проводимости. Широко известным представителем таких материалов являются кобальтиты, которым посвящена существенная часть докторской диссертации профессора Черепанова В.А., научного руководителя данной работы. Благодаря высокой смешанной проводимости такие материалы могут быть использованы как:

1. кислород-селективные мембраны, что позволяет, например, парциально окислять метан до смеси СО и водорода;
2. электродные материалы в электрохимических устройствах с кислород-проводящими электролитами, где их использование позволяет расширить трехфазную область протекания электрохимической реакции;
3. катализаторах.

Ферриты выгодно отличаются от кобальтитов высокой областью парциальных давлений кислорода, где они сохраняют устойчивость, а от манганитов еще и более высокой кислород-ионной проводимостью. Однако работ по изучению чистых ферритов немного, и в основном они посвящены изучению ферритов лантана-стронция. Данная работа, по-видимому, является первым **систематическим исследованием влияния природы РЗМ** на свойства ферритов, что определяет как ее актуальность, так и новизну.

Диссертационная работа оформлена на 103 страницах и содержит введение, постановку задачи исследования, две главы – с описанием экспериментальных методик и полученных результатов, заключение, список литературы из 128 наименований.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

1. Впервые проведены систематические исследования **фазовых равновесий** и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе;
2. Впервые описаны **сложные оксиды** семейства Раддлесдена-Поппера: $\text{Sr}_{1,2}\text{Sm}_{1,8}\text{Fe}_2\text{O}_{7,6}$, $\text{Sr}_{1,1}\text{Gd}_{1,9}\text{Fe}_2\text{O}_{7,6}$, $\text{Sr}_{3,1}\text{Sm}_{0,9}\text{Fe}_3\text{O}_{10,8}$ и $\text{Sr}_{3,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_3\text{O}_{10,8}$;

3. Впервые получены функциональные зависимости **кислородной нестехиометрии** сложных оксидов

$Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $Sr_{1.2}Sm_{0.8}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$ ($z = 0.3; 1.8$), $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$ и $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{2.7}Gd_{0.3}Fe_2O_{7-\delta}$ от температуры в атмосфере воздуха;

На основании этих данных коэффициенты термического расширения оксидов $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Ln_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-r}Ln_rFe_3O_{10-\delta}$, измеренные в широком интервале температур на воздухе, перестроены в зависимости от средней степени окисления катионов железа;

4. Впервые получены зависимости **общей электропроводности и термо-ЭДС** сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.4; 0.5$), $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.8; 0.9$), $Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{1.2}Gd_{0.8}FeO_{4-\delta}$, $Sr_{1.2}Sm_{1.8}Fe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{1.1}Gd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$, $Sr_{3.1}Sm_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$, $Sr_{3.2}Gd_{0.8}Fe_3O_{10-\delta}$ от температуры;

5. Впервые исследована **термическая и химическая 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 $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) от температуры на воздухе.

Эти результаты получены с использованием широкого спектра современных методов исследования, непротиворечивы, что позволяет считать их **достоверными и надежными**. Однако относительно части результатов, новизна которых так же сомнения не вызывает, ниже я выскажу обоснованные замечания в их надежности и достоверности.

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы**:

1. Почему из всех РЗМ выбраны именно гадолиний и самарий?
2. Что вам дало измерение термоЭДС (результаты не обсуждены и не обработаны)?
3. Во введении было указано, что дефектность в кислород-ионной подсистеме, и в первую очередь, ионная проводимость важна, однако при обсуждении результатов эти аспекты не обсуждаются. Почему?
4. В работе изучена устойчивость материалов в контакте с электролитами на основе диоксида циркония и диоксида церия, но не на основе галлата лантана. Почему? Ведь исследуемые материалы имеют максимум проводимости при температурах порядка 400-500 °С, т.е. оптимальны именно для этого электролита.

Кроме того, вынужден сделать следующие **замечания**:

1.

На рисунке 4.24 (стр. 77) сравниваются фитинговая кривая при двух подгоночных параметрах (выражение 4.5 на стр. 76) и экспериментальные точки, которые она описывает. Считаю, что без указания случайной погрешности точек и анализа систематических ошибок такое сравнение не корректно.

Отмечу, что погрешность экспериментальных данных не указана также на рисунках (4.18 - 4.21, 4.23, 4.25, 4.30-4.32).

Для анализа систематической ошибки следует подчеркнуть, что результаты рисунков 4.23 (стр. 75) и 4.24 получены с использованием ячейки, приведенной на рис. 3.2 (стр. 39). Данная ячейка (типа «матрешка») является версией оборудования, разработанного в ИВТЭ УрО РАН Кузиным Б.Л. и Комаровым М.А. [Solid State Ionics. 1990. 39. 163]. При ее копировании в УрФУ не были учтены определенные **know how**. Показания сенсора,

находящегося на одном фрагменте электролита с токовым устройством существенно искажаются. Причины этого рассмотрены в работе [Электрохимия. 2005. 41(7). 787-803] для небольших отклонений от равновесия и в [Электрохимия 1990. 26. 1468-1473] для больших. Поэтому «... не электрохимические “натечки” кислорода...» (стр. 75), о которых говорит диссертант, на самом деле имеют вполне электрохимическую природу. Понимая, что именно это создает неслучайную, существенную, смещающую результаты в одну сторону ОШИБКУ, я бы предложил оценить ее, и пересчитать результаты рис. 4.24.

2.

Диссертант несколько вольно обходится как с существующей терминологией при анализе теплового расширения, так и с применением математических методов для обработки этих результатов. То, что диссертант называет «химическим расширением» на самом деле корректнее называть «химическим вкладом в КТЛР», что может быть хорошо проиллюстрировано на примерах:

- рис. 2 в [Неорганические материалы. 2016. 52(1), 31-34] и
- рис. 5 в [Электрохимия. 2017. 53(2), 172-178],

где видно низкотемпературную составляющую, не зависящую от состава, и высокотемпературную - зависящую.

Настоящее «химическое расширение» измеряют при фиксированной температуре - рис. 3 в [Неорганические материалы. 2016. 52(1), 31-34] – до достижения отсутствия изменения образца во времени, на что, несмотря на высокие температуры, может потребоваться несколько дней. Актуально отметить наличие двух, противоположно направленных, и существенно отличающихся по скоростям, процессов. Один из них – понижение заряда катиона, что приводит к увеличению размера, как катиона, так и материала. Второй – генерация кислородных вакансий – противоположно направленный.

В диссертации на рис. 4.26а в области температур 720 °С и рис. 4.27а в области температур порядка 470 °С мы видим уменьшение наклона температурной зависимости относительного удлинения образца. Этот эффект не обсужден. Он может быть связан как с фазовым переходом, так и с проявлением вклада генерации кислородных вакансий.

Интерес представляют использованные диссертантом координаты относительного удлинения образца в зависимости от средней степени окисления катиона железа. Можно ожидать, что наклон этих кривых должен коррелировать с разницей ионных радиусов катиона железа в разных степенях окисления. Этот аспект в диссертации не обсужден, хотя является большим украшением работы.

3.

Основной объем известных в литературе результатов получен на материалах, содержащих лантан. Данная диссертационная работа позиционируется как первое систематическое исследование влияние природы РЗМ на диаграммы и свойства материалов. Было бы

логичным провести сравнительный анализ влияния РЗМ (La, Gd, Sm) на изменение как диаграмм и областей гомогенности, так и на свойства, например, КТЛР (Таблицы 4.18 и 4.19).

4.

В тексте присутствуют неудачные предложения.

Высказанные замечания оттеняют сложность решаемых проблем и не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании. Рецензируемая работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное по актуальной тематике. Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 3 статьи, опубликованных в журналах списка ВАК. Работа содержит безусловную научную новизну и определенную практическую значимость. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты работы опубликованы в печати.

По объему, актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов 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)», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, отвечает требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Хвостова Лада Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник лаборатории
электрохимического материаловедения
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
д.х.н.,

Сергей Николаевич
Шкерин

1 декабря 2020 г.

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
shkerin@mail.ru
+7 (343) 362-31-68

Подпись С.Н. Шкерина заверяю:
Ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук

А.О. Кодинцева