

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Хвостовой Лады Вячеславовны посвящена исследованию фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Sm}, \text{Gd}$ ).

*Актуальность* работы определяется необходимостью разработки новых, относительно недорогих и эффективных материалов для использования их в экологически чистых способах получения электроэнергии в качестве высокотемпературных топливных элементов, газовых сенсоров, катализаторов дожигания угарного газа и пр. Эти материалы должны обладать повышенной кислород - ионной и электронной проводимостью, умеренными значениями коэффициента теплового расширения (КТР) и стабильностью в восстановительной атмосфере. К таким материалам относятся сложные оксиды со структурами перовскита  $\text{ABO}_3$  и его производные, принадлежащие гомологической серии Раддлсдена-Поппера ( $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ), образующиеся в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Известно, что свойства перовскитоподобных соединений во многом зависят от химического состава, кристаллической структуры, степени ее дефектности (замещения одних катионов другими, нестехиометрии по кислороду и пр.). Но таких данных в литературе явно недостаточно, они разрознены и порою противоречивы.

Таким образом, цель работы исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системах  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) достаточно актуальна, а полученные результаты вносят значительный вклад в понимание природы формирования оксидов с требуемыми свойствами и методов их получения.

*Научная новизна.* В работе впервые получен ряд важных в теоретическом и практическом отношении результатов:

- впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния квазитройных систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе;



- получены неописанные ранее сложные оксиды  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ;

- впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Sm}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $z = 0.3; 1.8$ ),  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  и  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  от температуры;

- впервые получена зависимость кислородной нестехиометрии  $\text{Sr}_{0.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода, его дефектная структура проанализирована в рамках известной модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения;

- рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3-z}\text{Ln}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  в широком интервале температур на воздухе;

- впервые получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.4; 0.5$ ),  $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.8; 0.9$ ),  $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{FeO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.2}\text{Sm}_{1.8}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{1.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$  от температуры;

- впервые исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.5$ ) и  $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  ( $y = 0.8$ ) 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.

**Практическая направленность** диссертации заключается в том, что построенные изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем  $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Sm, Gd}$ ) являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений. Кроме того, полученные результаты носят фундаментальный характер, а исследования электротранспортных свойств могут быть использованы для оценки применения данных материалов в различного вида электрохимических устройств.

**Обоснованность и достоверность научных положений работы** и выводов основана на экспериментальном материале, полученном с применением комплекса современных методов исследования, обеспечена согласием с известными литературными данными и апробацией их научных журналах и многочисленных Российских и Международных конференциях.



### ***Основные научные результаты и их значимость для науки.***

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, намечены цели и поставлены задачи исследования с обоснованием перспективы практического использования перовскитоподобных материалов. Отмечена степень разработанности темы. Сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенного исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** автор представляет анализ литературных данных по теме исследования. Подробно рассматриваются известные фазовые равновесия планируемых для исследования систем, кристаллическая структура и ее изменения в зависимости от состава, нестехиометрии или температуры. Описаны известные методы синтеза образцов, транспортные свойства, коэффициенты термического расширения и термическая стабильность. Автор умело проанализировал весь этот разнообразный материал и связал (выявил корреляцию) конкретные физические свойства со структурными изменениями и дефектностью решетки. Обзор литературных данных изложен последовательно и логично. Автором четко сформулированы цели и задачи научного исследования.

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методов исследования. Здесь же представлены характеристики исходных материалов, методики синтеза, и конструкция ячеек для измерения физико-химических свойств. Представленный диссертантом в этом разделе большой объем экспериментальных исследований может быть использован материаловедами и технологами для решения различных прикладных задач.

**Третья глава** содержит большой массив экспериментальных данных по фазовым равновесиям квазитройных систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Подробно исследована кристаллическая структура, определены структурные параметры, степень дефектности решетки и области возможного допирования (легирования). Построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем  $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе. Продемонстрирована взаимосвязь изменения кислородной нестехиометрии и зарядового состояния ионов железа. Дефектная структура описана в рамках модели точечных дефектов с образованием кислородных вакансий и собственного электронного разупорядочения. Показано, что многие физические свойства перовскитов, такие как проводимость, коэффициент терм-ЭДС или КТР, и

наличие в нем, так называемого «химического» вклад, связаны с изменением содержания кислорода. Также показана 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.

Полученные в диссертации результаты, научные положения и выводы достаточно обоснованы в ходе обсуждения. Немалую роль в данной работе играет взвешенное, критическое отношение автора к собственным результатам и литературным данным.

Содержание автореферата и публикаций полностью соответствует основным положениям диссертационной работы.

Апробация работы и представленные публикации отвечают всем необходимым требованиям. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных цитирования (WoS, Scopus), и 28 тезисов Международных и Российских конференций.

При ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы.

Замечания и комментарии:

1. *«Однофазные перовскиты  $LnFeO_{3-\delta}$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho$ ) описываются в рамках орторомбической ячейки [7 – 17, 20] с пр. гр.  $Pbnm$  [6 – 10, 12, 14, 22, 23] или  $Pnma$  [5, 14].»*

Это одна и та же пространственная группа №62. В установке  $Pnma$  длиной является ось  $b$  тогда как многие для удобства делают перенормировку осей таким образом, чтобы длинная ось располагалась вертикально, это установка  $Pbnm$ . Переход от установки  $Pnma$  к  $Pbnm$  следующий  $(abc) \rightarrow (cab)$ . Для удобства читателя можно было несколько переделать Таблицу 1.

2. *«Из-за несоответствия размеров ионов лантаноида и ионов железа  $Fe^{3+}$  возникают искажения в структуре вещества, поэтому ионы  $Ln$ , имеющие меньший радиус, кристаллизуются в рамках пр. гр.  $Pbnm$ , а соединения, имеющие больший редкоземельные ион, кристаллизуются в  $Pnma$  [13, 14].»*

Это замечание является продолжением первого. Группа одна, а искажения действительно зависят от размера атома.



3. «На рисунке 1.2 демонстрируется рентгенограмма  $SrFeO_{3-\delta}$  с кубической структурой (пр. гр.  $Fm\bar{3}c$ ), обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда [28].»

По-видимому, автор ошибся, так как на рисунке приведена нейтронограмма, см. соответствующую ссылку – 28 Schmidt M., Campbell S. J. In situ neutron diffraction study (300 – 1273K) of non-stoichiometric strontium ferrite  $SrFeO_x$  // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2002. - V. 63. - P. 2085-2092.

Здесь же, можно сделать пожелание – в дальнейшем, помимо рентгеновских методов, использовать и нейтронные исследования, как наиболее чувствительные к легким атомам; успехи последнего времени в изучении кристаллической структуры перовскитов (ВТСП, манганиты с гигантским магнетосопротивлением) связаны именно с этим методом.

4. Таблица 4.3– Координаты атомов в элементарной ячейке  $Sr_{0.1}Sm_{0.9}FeO_{3-\delta}$ .

Приведены уточненные параметры с точностью до 5 знака после запятой, даже для кислорода и без указания ошибки, что не вполне корректно.

То же замечание по таблице 4.5.

Вопросы:

1. Известно, что в родственных твердых растворах на основе кобальтита гадолиния и стронция  $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ , ( $x < 0.4$ ) наблюдается упорядоченное расположение катионов Sr и Gd в А-подрешетке. В изученных ферритах такого не выявлено. Есть ли у диссертанта какие-либо предположения, с чем это может быть связано?
2. Из рисунка 4.19а очевидно, что в интервале температур 500-1000°C содержание кислорода при изменении содержания самария в  $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ , изменяется немонотонно: содержание кислорода мало изменяется в интервалах 0-0.1 и 0.4-0.5, и гораздо более значимо в интервале  $0.1 < x < 0.4$ . С чем это связано?
3. С чем может быть связано смещение максимума электропроводности в сторону заметно более высоких температур для оксидов со структурой Раддлесдена-Поппера  $n=1$  и 2 (800°C), по сравнению этой величиной для перовскита и фаз Раддлесдена-Поппера с  $n=3$  (около 400°C)?

Отмеченные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую высокую оценку рецензируемой диссертационной работы.

**Общая оценка работы.** В целом диссертационная работа Хвостовой Лады Вячеславовны на тему « Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в системах  $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-}\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Ln = Sm, Gd)» по своей актуальности, новизне полученных результатов и уровню их обсуждения, степени достоверности является законченным исследованием, представляющим теоретический и практический интерес. Выводы и заключения отражают основные достижения автора, аргументированы и обоснованы. Работа является завершённым исследованием, которое соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям и научной специальности 02.00.04 – физическая химия. Считаю, что автор работы, Хвостова Лада Вячеславовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
лаборатории нейтронных исследований вещества,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева  
Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

 Воронин Владимир Иванович

30 ноября 2020 года

620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18  
эл. почта: voronin@imp.uran.ru  
телефон: +7 (343) 378-38-75

Подпись В.И. Воронина заверяю  
И.о. ученого секретаря ИФМ УрО РАН, к.ф.-м.н.

Гудина Светлана Викторовна

