

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Маклаковой Анастасии Владимировны

Фазовые равновесия и физико-химические свойства оксидов в системах

$\frac{1}{2} Ln_2O_3-SrO-CoO$ ($Ln = Sm, Gd$)

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности специальность 1.4.4 – физическая химия

Соединения с перовскитоподобной структурой представляют значительный интерес в связи широким спектром возможных функциональных свойств. Причем, в зависимости от состава в значительной степени меняются и возможные направления использования таких соединений. Так материалы на основе частично-замещенных сложных оксидов общего состава $Ln_{1-x}M_xMeO_{3-\delta}$ или $LnMMe_2O_{6-\delta}$ (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл), рассматриваемые в работе, крайне перспективны для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве катодов высокотемпературных ТОТЭ, мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров и пр. Однако успешное использование принципов физико-химического конструирования материалов с заданными функциональными характеристиками невозможно без использования информации о фазовых равновесиях. В связи с этим, работа Анастасии Владимировны Маклаковой, в которой основное внимание удалено изучению фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2} Ln_2O_3-SrO-CoO$ ($Ln = Sm, Gd$), а также анализу кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химические свойств индивидуальных соединений, образующихся в указанных системах, является крайне актуальной и очень интересной.

Научная новизна диссертационной работы А.В. Маклаковой определяется тем, что в ней уточнены области гомогенности и структурные параметры сложных оксидов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ и $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) при $1100^{\circ}C$ на воздухе. Проведено комплексное систематическое исследование фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} Ln_2O_3-SrO-CoO$ ($Ln = Sm, Gd$) при $1100^{\circ}C$ на воздухе. Автором впервые получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.4$), $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.5$), $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ от температуры. Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ в широком интервале температур на воздухе. Анастасией Владимировной впервые построены зависимости общей электропроводности

$\text{Sr}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{1.1}\text{Sm}_{0.9}\text{CoO}_{4+\delta}$, $\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{1.1}\text{CoO}_{4+\delta}$ от температуры, а также впервые исследована термическая и химическая совместимость рассматриваемых сложных оксидов с материалом твердого электролита.

Диссертационная работа А.В. Маклаковой представляет собой завершенное научное исследование, изложенное на 100 страницах машинописного текста, иллюстрирована 62 рисунками и 32 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 127 ссылок на результаты исследований, опубликованные в российских и зарубежных научных изданиях. Работа состоит из введения, четырех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, описание и обсуждение полученных результатов, заключения и списка цитируемой литературы и.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, отмечена новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований,дается краткая характеристика изучаемых объектов.

В первой главе приведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям в подсистемах составляющих системы $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$); условиям получения, областям гомогенности, кристаллической и дефектной структуре, кислородной нестехиометрии, электротранспортным и термомеханическим свойствам сложных оксидов, образующихся в изучаемых системах.

В второй главе на основе анализа литературных данных сформулирована цель работы и обозначены конкретные задачи для её достижения.

В третьей главе представлены характеристики исходных материалов, методы и условия получения образцов и экспериментальные методы исследования физико-химических свойств сложных оксидов.

Четвертая глава посвящена описанию и обсуждению результатов изучения фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$), кислородной нестехиометрии, кристаллической структуры и свойств сложных оксидов, образующихся в рассматриваемых системах.

Сделанное авторам заключение полностью соответствуют полученным в работе результатам.

Работа является комплексным исследованием, базирующимся на большом количестве экспериментальных данных и теоретическом анализе, выполненном на современном научном уровне, что позволило А.В. Маклаковой успешно справиться со всеми поставленными в диссертации задачами.

При выполнении работы Анастасией Владимировной был использован комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа, а также подход базирующийся на корреляции экспериментальных данных, полученных разными методами и/или в нескольких параллелях. Это позволило А.В. Маклаковой получить достоверные сведения о фазовых равновесиях в рассматриваемых системах, о зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.4$), $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.5$), $Gd_2SrCo_2O_{7-\delta}$ от температуры, о значения КТР и химической совместимости сложнооксигидных фаз, образующихся в системах $\frac{1}{2}Ln_2O_3-SrO-CoO$ ($Ln = Sm, Gd$) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Из текста диссертации осталось не понятным, что автор понимает под термином «глицерин-нитратная технология» и чем обусловлен выбор такого метода синтеза. Почему из многообразия видов используемого в процессах растворного горения «топлива» автор выбрала глицерин?
2. Почему при уточнении структуры анализируемых образцов автором использовался программный пакет «FullProf 2008»? На сколько известно, это программное обеспечение находится в открытом для скачивания доступе и ежегодно обновляется.

Идентификацию фаз автор проводила с использованием программного пакета “Fpeak” (ИЕНИМ, УрФУ). Что представляет из себя этот программный комплекс и представлен ли он в открытом доступе?

3. На стр. 45 автор пишет: «...Необходимо отметить, что на рентгенограмме оксида граничного состава $Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO_{3-\delta}$, полученного методом твердофазного синтеза, даже после 240 часов отжига присутствовали рефлексы примесных фаз, тогда как применение глицерин-нитратной технологии позволило получить однофазные оксиды...». С чем автор связывает подобный эффект и является ли продукт, полученный в условиях реализации реакции горения равновесным?
4. Каким образом определялся состав существующих фаз в многофазных системах?

Например, стр. 52 автор указывает, что «... Образцы номинального состава $Sr_{3-z}Sm_zCo_2O_{7-\delta}$ ($z = 0.2, 0.4, 0.6$) содержали в равновесии три фазы: $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$, $Sr_{1.1}Sm_{0.9}CoO_{4+\delta}$ и $SrCoO_{3-\delta}$...». Каким образом получены значения Sr – 1.1, Sm – 0.9? Это номинальные значения, расчетные или получены в результате элементного анализа соответствующей фазы? Этот вопрос касается всех исследуемых автором соединений.

5. На рис. 4.7. стр. и табл. 4.4 представлена зависимость параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Sr}_{2-y}\text{Sm}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($0.8 \leq y \leq 1.3$). С учетом погрешности можно сказать, что, начиная со значения $y=1.1$, не только параметр a практически не изменяется (что собственно отмечает автор), но и параметр c остается практически неизменным. С чем автор это связывает?
6. Уточнение структуры анализируемых образцов автор проводила по большей части методом полнопрофильного анализа Ритвелда, однако для ряда образцов использован метод Ле Бейла. К сожалению, в описании методики рентгеновских исследований этот метод не указан. Чем обусловлен его выбор?

Приведенные вопросы носят скорее уточняющий характер и ни в коей мере не снижают общего хорошего впечатления от работы А.В. Маклаковой.

Считаю, что диссертационная работа Маклаковой Анастасии Владимировны, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по актуальности и важности решаемых задач, адекватности и обоснованности используемых методик, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов полностью удовлетворяет пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор Маклакова Анастасия Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.4. Физическая химия

Альмяшева Оксана Владимировна

08.12.2021

Доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Доцент

Заведующая кафедрой физической химии

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»,

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, дом 5

тел. +7(921) 7970040

E-mail: ovalmiasheva@etu.ru

