

**Отзыв официального оппонента
на диссертацию Маклаковой Анастасии Владимировны
«Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в системах
 $\frac{1}{2}$ Ln₂O₃-SrO-CoO (Ln = Sm, Gd)»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – физическая химия**

Диссертационная работа **Маклаковой Анастасии Владимировны** посвящена изучению фазовых равновесий в системах $\frac{1}{2}$ Ln₂O₃-SrO-CoO (Ln = Sm, Gd), кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств образующихся в системах индивидуальных соединений.

Интерес к данным системам обусловлен комплексом уникальных физико-химических свойств образующихся в них первоскитотоподобных оксидов Ln_{1-x}M_xMeO_{3-δ} или LnMMe₂O_{6-δ} (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металлы), таких как высокие электронная проводимость и подвижность ионов кислорода, термическая и химическая стабильность на воздухе, низкие коэффициенты термического расширения, высокая каталитическая активность и др., что делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах, например, в качестве катодов ТОТЭ, в качестве мембран для концентрирования кислорода, газовых сенсоров, а также катализаторов глубокого окисления.

Автор на основе выполненного литературного анализа обосновал перспективность выбранных систем, обосновал необходимость систематического исследования фазовых равновесий, структуры и физико-химических свойств образующихся в системах индивидуальных соединений и твердых растворов и сформулировал цели и задачи работы.

Актуальность Задача получения материалов с необходимым комплексом свойств для различных приложений является одной из главных и актуальных задач материаловедения, особенно, в такой важной области как развитие технологий ТОТЭ.

Диссертационная работа А.В. Маклаковой изложена на 100 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, выводов, списка использованной литературы из 127 наименований. Текст диссертации содержит 62 рисунка и 32 таблицы.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (литературный обзор на 22 стр) приведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям в подсистемах составляющих системы $\frac{1}{2}$ Ln₂O₃-SrO-CoO (Ln = Sm, 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 1 стр) обоснован выбор объектов исследования и сформулированы цель и задачи исследования.

В третьей главе (экспериментальная часть) дано описание условий получения оксидов и описаны методы их исследования.

Глава 4 посвящена описанию и обсуждению полученных в работе результатов.

Выполнен синтез и описаны фазовый состав образцов в изучаемых системах, определены структуры и параметры ячеек образующихся оксидов. Получены зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов от степени замещения.

Изучена кислородная нестехиометрия и степень окисления кобальта в оксидах в зависимости от температуры.

Определены коэффициенты термического расширения в системах $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) на воздухе и электротранспортные свойства оксидов.

Определена совместимость некоторых оксидов с материалом электролитов на основе церия - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и на основе циркония – $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$. Показано, что до 1100°C полученные оксиды не взаимодействуют с электролитом на основе церия, что указывает на хорошую химическую совместимость образцов с данным электролитом.

Научная новизна. В работе получены новые данные:

Построены изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$); уточнены области гомогенности и структурные параметры сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ и $\text{Sr}_{3-z}\text{Gd}_z\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) при 1100°C на воздухе.

Получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.4$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1\text{--}0.5$), $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ от температуры.

Рассчитаны коэффициенты термического расширения оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ в широком интервале температур на воздухе.

Получены 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.

Исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$), $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.4$), $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}, y = 1.1$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$).

Практическая ценность полученных результатов.

Полученные в работе изобарно-изотермические диаграммы состояния систем $\frac{1}{2} \text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$) являются фундаментальным справочным материалом, а результаты исследования их физико-химических свойств являются научной основой для разработки высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожига выхлопных газов и газовых сенсоров.

Достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов базируется на применении комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования материалов.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на 26 отечественных и зарубежных профильных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Вопросы и замечания. Вместе с тем, к диссертации А.В. Маклаковой имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В работе нет обоснования выбору температуры 1100°C для построения диаграммы состояния в изучаемых системах.

2. Стр. 13, 4 строка. Не указан прекурсор.
3. Стр. 13, 3 строка снизу. Говорится о нитрате самария (рис. 1.6а), но температура 374 °С указана на рис. 1.6б, который относится к прекурсору кобальтита гадолиния. Кроме того, если использовались нитраты, то должны быть экзо-эффекты на кривых ДТА, обусловленные разложением нитратов, что не обсуждается.
4. Стр. 38. Поскольку в формуле по определению значения средней степени окисления кобальта присутствует масса образца, то контролировали ли отсутствие в образцах адсорбированных карбонатов и воды, что влияет на правильность расчетов.
5. Чем описанная в экспериментальной части методика определения нестехиометрии отличается от абсолютной нестехиометрии, которая обсуждается на стр. 69 в последнем абзаце.
6. На стр. 75 и 83 сообщается, что содержание кислорода в образцах слабо зависит от температуры, что удивляет, поскольку по данным самого автора на рис. 4.28 такая зависимость есть. Кроме того, изменение параметров оксидов при нагревании автор связывает, в том числе, и с потерей кислорода.
7. На стр. 80, 3 и 4 строки снизу, приводятся ошибочные значения КТР.
8. Имеются неудачные выражения. Например, стр. 54, последние 2 строки. «Линия на диаграмме, разделяющая поля 11 и 12, была подтверждена РФА».
9. Имеется ряд замечаний по оформлению.
 - Во введении, на стр. 3, 2 строки, не приведена исследуемая в работе система $\text{Sr}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CoO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$).
 - Глава 2 изложена на одной странице и является заключением к Главе 1. Поэтому ее выделение не оправдано.
 - На стр. 3, 5 строка снизу, было бы более правильно перечислить бинарные системы.
 - Стр. 11-12. Название таблицы и сама таблица находятся на разных страницах.
 - На многих рисунках не только в литературном обзоре, но и в главе с результатами автора обозначения осей представлены на английском языке.
 - Стр. 57, последняя строка, “висящий” подзаголовок.
 - Стр. 85. В подписи к рис. 4.37 и 4.38 следовало бы указать также и время отжига.

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов работы. В целом, диссертация А.В. Маклаковой удовлетворяет требованиям новизны и достоверности полученных результатов. Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Основные положения доказаны, а выводы диссертации не вызывают сомнений, работа изложена ясным языком. Реферат диссертации отражает ее содержание.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов в системах $\frac{1}{2}\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-CoO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$)», соответствует требованиям предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствие с пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней УрФУ, а ее автор, Маклакова Анастасия Владимировна, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Главный научный сотрудник научно-трудового
коллектива «Лаборатория катализаторов и
носителей для высокотемпературных процессов» в составе
Инженирингового центра

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»
(630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5;
Тел. (383) 330 67 71; факс (383) 330 80 56; bic@catalysis.ru;
<http://catalysis.ru>),
Доктор химических наук по специальности 02.00.15 – катализ, с.н.с.

Любовь Александровна Исупова

Тел.: (383) 326 96 03

e-mail: isupova@catalysis.ru

1 декабря 2021 г

«Подпись Л.А. Исуповой удостоверяю»
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.

М.О. Казаков

