

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гилёва Артёма Рудольфовича «Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Целью настоящей работы являлось определение границ существования твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$, изучение кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии, транспортных свойств сложных оксидов в системах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ (Me = Fe, Mn), а также проверка возможности их применения в качестве катодных материалов ТОТЭ.

В работе получены новые научные результаты:

1. Впервые систематически изучены фазовые равновесия в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$, построен изобарно-изотермический разрез $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -« Sr_2NiO_3 »-« Sr_2FeO_4 »-« $\text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$ » при 1100°C на воздухе и определена термодинамическая стабильность $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,5; 0,6; 0,8$) и $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ в области низких парциальных давлений кислорода.

2. Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,5-0,8; y = 0,1-0,5$), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,8; 0,9$) и от парциального давления кислорода для $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$.

3. Впервые определены коэффициенты термического расширения для сложных оксидов $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,1-0,4$), $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,1; 0,2; 0,4$), $\text{LaSrNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ в интервале температур $25-1100^\circ\text{C}$.

4. Впервые получены зависимости общей электропроводности и коэффициентов Зеебека сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$, ($x = 0,5-0,8; y = 0,1-0,5$), $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0,1-0,7$), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0,7-0,9$) и $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0,1; 0,3; 0,5; 0,7$) от температуры на воздухе, а для $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,1; 0,2; 0,4$), $\text{La}_{1,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0,1; 0,2; 0,5$) и $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,1-0,4$) в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах.

5. Впервые экспериментально определена кислородопроницаемость сложных оксидов $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,1; 0,2; 0,4$) и $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y = 0,1-0,4$), рассчитаны значения ионной проводимости и коэффициентов диффузии кислородных вакансий и междуузельного кислорода.

6. Впервые выполнен количественный анализ дефектной структуры для сложного оксида $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$, определены константы равновесия реакций дефектообразования, термодинамические характеристики процессов разупорядочения и концентрации основных типов точечных дефектов.

7. Впервые проведено моделирование температурных зависимостей коэффициента Зеебека для сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,5-0,8; y = 0,1-0,5$) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,8; 0,9$) с учётом спинового состояния катионов Ni^{3+} и показано его влияние на транспортные свойства исследуемых оксидов.

8. Впервые рассчитаны подвижности электронных дырок для случая высоко- и низкоспинового состояния катионов Ni^{3+} и определены основные энергетические параметры электронно-дырочного транспорта для сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,5-0,8; y = 0,1-0,5$) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0,8; 0,9$).

При выполнении настоящей работы использован комплекс выполняемых на современном высокотехнологичном оборудовании методов физико-химического анализа – дилатометрия для исследования термического расширения образцов, рентгенофазовый анализ, в том числе высокотемпературный, для исследования фазового состава и кристаллической структуры образцов, термогравиметрия и потенциометрическое титрование для определения кислородной нестехиометрии, электронная микроскопия для исследования микроструктуры. Особенностью эксперимента было то, что кулонометрическое титрование для определения кислородной нестехиометрии и кислородопроницаемость спечённых газоплотных образцов проводили в ячейке оригинальной конструкции

Автореферат, как требует ВАК, написан по типу «единой статьи». Безусловным достоинством работы является её всестороннее предварительное рецензирование. По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ (2 из них опубликованы в иностранных журналах с импакт-фактором больше 2 («Solid State Ionics» и «RSC Advances»), одна – в сборнике международной конференции, индексируемом в базе Web of Science (IV Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Processing Technology (2016)), 17 тезисов докладов в трудах Международных, Всероссийских и региональных конференций.

К работе следует сделать следующее замечание. В автореферате представление научной новизны основано на перечислении того, что впервые сделано. Однако хотелось бы, чтобы в научной новизне прозвучали также слова о содержании результатов исследований.

Диссертационная работа Гилёва Артёма Рудольфовича «Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к диссертационным работам и требованиям п. 9 положения «О присуждении учёных степеней» и автор диссертации заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

17.05.2017

Заведующий кафедрой неорганической
и физической химии,
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»
д. х. н., профессор,
Почтовый адрес: 625003, Российская Федерация, г. Тюмень,
ул. Володарского, д. 6, телефон: 89048880417, e-mail: o.v.andreev@utmn.ru

Андреев Олег Валерьевич

Подпись Андреева О.В. заверяю,
секретарь Учёного совета
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

Лимонова Э.М.