

ОТЗЫВ

об автореферате диссертации Гилева Артема Рудольфовича «Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлесдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия).

Диссертационная работа А.Р. Гилева относится к области физической химии функциональных материалов и направлена на поиск материалов, применимых в твердооксидных топливных элементах. Объектами исследования явились сложные оксиды в системах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ (Me=Fe, Mn).. В работе успешно проведено комплексное исследование условий их фазообразования, кристаллической структуры, областей термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии и связанной с ней дефектной структуры, а также транспортных свойств при различных внешних условиях. Помимо этого протестирована применимость исследованных оксидов в качестве катодных материалов для топливных элементов.

Систематическое изучение фазовых равновесий в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ позволило автору получить зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе, определить коэффициенты термического расширения, зависимость электропроводности и коэффициентов Зеебека от температуры и от парциального давления кислорода при различных температурах. 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. Выполнен количественный анализ дефектной структуры для сложного оксида $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$, определены константы равновесия реакций дефектообразования, термодинамические характеристики процессов разупорядочения и концентрации основных типов точечных дефектов. Особого внимания заслуживают результаты проведенного автором моделирования температурных зависимостей коэффициента Зеебека для ряда сложных оксидов, рассчитанные величины подвижности электронных дырок для случая высоко- и низкоспинового состояния атомов Ni^{3+} , основные энергетические параметры электронно-дырочного транспорта.

Актуальность проблем, решаемых в диссертационной работе, безусловна, так как объекты исследования являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов. Поэтому полученные в работе данные о фазовых равновесиях в рассматриваемых системах в совокупности с измерением кислородной нестехиометрии и электропроводности, безусловно, являются фундаментальной основой получения и практического использования подобных материалов.

Полученные результаты достаточно полно отражает фундаментальную и практическую значимость диссертации.

Работа получила хорошую апробацию: опубликовано 3 статьи, в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, результаты представлены также в 17 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

По тексту автореферата возникает ряд вопросов.

1. В тексте автореферата указывается, что химическая совместимость исследуемых образцов с электролитами изучалась путем проведения контактных отжигов при температуре 1250°C, в то время как температурный диапазон исследования остальных свойств и параметров проводился, как правило, при более низких температурах, в частности аттестация топливных ячеек проводилась при температурах не выше 850°C. Был ли обусловлен выбор данной температуры только условиями сборки ячейки, и повлияет ли обнаруженное автором химическое взаимодействие с компонентами электролита при 1250°C на эксплуатацию ячейки при значительно более низких температурах?

2. Отмеченное автором уменьшение объема элементарной ячейки для $\text{La}_2\text{Sr}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ с увеличением параметра x и увеличение объема элементарной ячейки для $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ с увеличением параметра y объяснено как следствие объемного эффекта из-за различия ионных радиусов катионов железа и никеля. Почему отмеченные изменения были объяснены только с позиции изменения катионных радиусов и не были описаны с позиции изменения кислородной нестехиометрии и параметров анионной подрешетки?

Эти замечания не снижают общего положительного впечатления от работы. В целом диссертация А.Р. Гилева представляет собой фундаментальное исследование, содержащее совокупность новых данных, значимых для развития физической химии неорганических материалов, в которой получены результаты, необходимые для технологии получения эффективных материалов современной энергетики.

Диссертационная работа по уровню решения поставленных задач, объему проведенных исследований и научной значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Гилев Артем Рудольфович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Д.х.н., профессор, директор Ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования»

Зверева Ирина Алексеевна

ФГБОУ ПО «Санкт-Петербургский государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д.7/9
Тел. (812)-4284993,
e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

31.05.2017

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ №3

Н. И. МАШТЕДА

ДОКУМЕНТ
ПОДГОТОВЛЕН
ПО ЛИЧНОЙ
ИНИЦИАТИВЕ

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>