

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Середы Владимира Владимировича «Химическая деформация и дефектная структура оксидных фаз со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Целью настоящей работы являлось установление фундаментальной взаимосвязи дефектной структуры с химическим расширением оксидов различных структурных типов: флюорита ($\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$)), перовскита ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0; 0.1; z = 0, 0.01$), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$) и двойного перовскита ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$), а также с электротранспортными свойствами перовскитоподобного оксида $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$.

В работе получены новые научные результаты:

1. Впервые измерены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода, а также построены равновесные $p_{\text{O}_2} - T - \delta$ диаграммы для сложных оксидов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$.

2. Впервые установлены зависимости изотропного химического расширения оксидов $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, а также анизотропного химического расширения оксида $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода.

3. Впервые выполнен системный модельный анализ дефектной структуры сложных оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$), $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Аналитическим путём получены зависимости $\log p_{\text{O}_2} = f(\delta, T)$ к экспериментальным данным, установлена наиболее адекватная модель дефектной структуры исследуемых оксидов, и определены стандартные энтальпии и энтропии соответствующих реакций дефектообразования.

4. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре и химическому расширению оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Pr}; x = 0-0.2$), $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.7; y = 0, 0.1; z = 0, 0.01$), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Установлено, что помимо изменения среднего радиуса катионов при окислении/восстановлении оксидов, значительное влияние на их химическое расширение оказывает спиновое состояние соответствующих катионов

5. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$. Установлена дырочная природа доминирующих носителей заряда, рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда, а также энтропии переноса заряда по прыжковому механизму.

При выполнении настоящей работы использован комплекс выполняемых на современном высокотехнологичном оборудовании методов физико-химического анализа – дилатометрия для исследования термического и химического расширения образцов, рентгенофазовый анализ, в том числе высокотемпературный, для исследования фазового состава и кристаллической структуры образцов, термогравиметрия для определения абсолютного содержания кислорода. Особенностью эксперимента было то, что кулонометрическое титрование для определения кислородной нестехиометрии 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 19 печатных работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ (5 из них опубликованы в иностранных журналах с импакт-фактором больше 2 («Solid State Ionics», «Journal of The Electrochemical Society», «International Journal of Hydrogen Energy», «Journal of Materials Chemistry A»), 12 тезисов докладов в трудах Международных, Всероссийских и региональных конференций.

Диссертационная работа Середы Владимира Владимировича «Химическая деформация и дефектная структура оксидных фаз со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита»

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.

07.06.2017

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

Подпись Андреева О.В. заверяю,

секретарь Учёного совета

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

Андреев Олег Валерьевич



Лимонова Э.М.