

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации ВОЛКОВОЙ Надежды Евгеньевны «Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Sm-Ba-Co-Me-O (Me=Fe, Ni, Cu)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «физическая химия»

Работа Н.Е. Волковой посвящена изучению фазовых равновесий, структуре и равновесию дефектов в перовскитоподобных оксидах общего состава $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{MeO}_{3-d}$ или $\text{LnMMe}_2\text{O}_{6-d}$. (Ln = редкоземельный элемент, M = щелочноземельный элемент, Me = 3d металл). Эти соединения обладают уникальным комплексом физико-химических свойств. В зависимости от состава и внешних условий в этих оксидах может происходить структурное упорядочение атомов лантаноида и щелочноземельного металла (Ba) в А подрешетке, приводящее к локализации кислородных вакансий в определенных плоскостях, и, как следствие, быстрому переносу ионов кислорода. Высокая подвижность ионов кислорода, наряду с большими значениями электронной проводимости, устойчивость в окислительных атмосферах, делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах. Поэтому разработка методов синтеза, информация о функциональных свойствах и стабильности оксидов, образующихся в подобных системах при варьировании химического состава и внешних термодинамических условий, сведения о фазовых равновесиях систем, образующих изучаемые оксиды, является актуальной задачей.

Соискателем проведен большой объем экспериментальных исследований: Построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем Sm-Ba-Fe-O, Sm-Ba-Co-O и Sm-Fe-Co-O. Впервые получено неописанное ранее соединение $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-d}$. Методом *in situ* рентгеновского анализа исследовано изменение кристаллической структуры, определены области гомогенности, построены зависимости параметров элементарных ячеек от состава. Показано, что увеличение содержания железа и меди приводит к монотонному увеличению параметров и объема элементарных ячеек, введение никеля практически не влияет на них. Установлено, что постепенное увеличение концентрации ионов железа в образцах приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии, введение меди и никеля уменьшает содержание кислорода в $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-d}$. Проведен анализ дефектной структуры оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-d}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-d}$. Рассчитаны константы равновесия процессов дефектообразования и концентрации точечных дефектов как функции от кислородной нестехиометрии и температуры. Получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-d}$ и $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-d}$ от температуры и парциального давления кислорода. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) керамических образцов $\text{Sm}_{0.375}\text{Ba}_{0.625}\text{FeO}_{3-d}$ и $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-d}$ (Me = Fe, Ni, Cu). Показано, что величина КТР твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-d}$ практически не

зависит от содержания ионов железа в образцах и понижается при добавлении никеля и меди. Исследована химическая совместимость оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-d}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ni}$) с материалом твердого электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-d}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-d}$).

Диссертантом проведен большой объем работ, включающий разнообразные по характеру исследования, грамотную интерпретацию данных. Надежность и достоверность результатов, аргументированность основных положений и выводов диссертационной работы не вызывает сомнений. Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях, входящих в список ВАК, представлены докладами на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа «Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Sm-Ba-Co-Me-O ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$)» отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ, а сама соискатель, ВОЛКОВА Надежда Евгеньевна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Зам. директора ИХТТМ СО РАН,
доктор химических наук

/А.П. Немудрый/

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого
тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук (ИХТТМ СО
РАН). г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.
тел. (383) 233-24-10*438
Факс(383)332-28-47
e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

«Подпись А.П. Немудрого»

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Кандидат химических наук



/Т.П. Шахтшнейдер/

11.06.2014