О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Середы Владимира Владимировича на тему «ХИМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДЫХ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА, ПЕРОВСКИТА И ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В настоящее время наиболее распространенными и востребованными являются сложные оксиды со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита благодаря уникальному сочетанию электрических, магнитных и каталитических свойств, которые можно варьировать в широком диапазоне с помощью целенаправленного допирования. Хорошо известно, что указанные свойства оксидных материалов определяются не только их составом и кристаллической структурой, но также и их дефектной структурой. Однако следует отметить, что несмотря на большое количество публикаций, посвященных различным свойствам и аспектам применения исследуемых оксидов, лишь небольшая их доля затрагивает архиважные вопросы их дефектной структуры и ее влияния на физико-химические свойства.

Рецензируемая работа посвящена комплексному исследованию химического расширения оксидных материалов с различной кристаллической структурой и его взаимосвязи с их дефектной структурой. Поэтому избранная тема диссертации, безусловно, **является актуальной** как с научной, так и с практической точек зрения.

В первой главе диссертационной работы приводится подробный анализ литературных данных, необходимый для раскрытия выбранной темы. На основании этого анализа дано обоснование выбора исследуемых объектов со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита, методов определения кислородной нестехиометрой и дефектной структуры, химической деформации исследуемых объектов.

Во второй главе сформулированы задачи исследования.

Третья глава диссертации посвящена описанию методик эксперимента. Использованные методы синтеза, методики исследований химической деформации, термического и химического расширения, определение абсолютной и относительной нестехиометрии, общей электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, используемые программы обработки данных отвечают современным требованиям к постановке научного эксперимента. Представительный комплекс использованных в работе методов исследования, квалифицированное применение современной модели для описания химического расширения оксидных материалов и его взаимосвязи с их дефектной структурой **достаточны для решения поставленных в работе задач**.

Четвертая глава посвящена оригинальным исследованиям химической деформации и дефектной структуре оксидных фаз со структурой флюорита, перовскита и двойного перовскита. Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

1. Впервые измерены зависимости кислородной нестехиометрии, установлены зависимости изотропного химического расширения оксидов $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$, $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, а также анизотропного химического расширения оксида $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода.

2. Впервые выполнен системный модельный анализ дефектной структуры, а также совместный анализ данных по дефектной структуре и химическому расширению сложных оксидов $(La_{1-x}Sr_x)_{1-z}Co_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$ $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$, $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$, $GdBaCo_2O_{6-\delta}$ и $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Установлена наиболее адекватная модель дефектной структуры исследуемых оксидов и определены стандартные энтальпии и энтропии соответствующих реакций дефектообразования. Показано, что наряду с изменением среднего радиуса катионов при окислении/восстановлении оксидов, значительное влияние на их химическое расширение оказывает спиновое состояние соответствующих катионов.

3. Впервые выполнен совместный анализ данных по дефектной структуре, электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению в соединении $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$. Установлена дырочная природа доминирующих носителей заряда, рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда, а также энтропии переноса заряда по прыжковому механизму.

4. Впервые построены равновесные p_{O2}-T-δ диаграммы для сложных оксидов $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ и $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$.

Несомненно, что полученные в работе **эти и другие новые оригинальные результаты** в области физической химии сложных оксидов будут способствовать более глубокому пониманию и моделированию химического расширения оксидных материалов с различной кристаллической структурой во взаимосвязи с их дефектной структурой, предсказанию величину химического расширения оксидных материалов на основании информации об их дефектной структуре.

В ходе рассмотрения диссертации В.В. Середы возникли следующие вопросы и замечания.

1. Остается неясным, из каких соображений в диссертации не приведены данные рентгенофазового анализа, в частности, параметры кристаллической решетки.

2. При исследовании электротранспортных свойств керамического материала не проведено разделение вкладов ионной и электронной компонент проводимости, а также не определена энергия активации электропроводности в $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$.

3. Вопрос о низкоспиновых и высокоспиновых основных состояний ионов Fe^{3+}, Fe^{4+}, Co^{2+}, Ni^{3+}, которыми оперирует диссертант, требует аргументированного обоснования. Вывод о возможности низкоспинового состояния иона Fe^{3+} на основании исследований Мессбауэровских спектров соединений $PrFe_{1-x}Ni_xO_3$ (ссылка [180]) и особенно $(Ba_{0:5}Sr_{0:5})(Fe_{0:8}Zn_{0:2})O_{3-\delta}$ (ссылка [128]) является спорным. Целый ряд факторов влияет на величины сверхтонких полей на ионе Fe^{3+}: изменение угла сверхобменной связи Me-O Me при допировании, суперсверхтонкие взаимодействия (СТВ) (A.S.Moskvin et al Hyperfine Interactions 1 (1975) 265-281), нестехиометрия, а также сопоставимые по величина анизотропные СТВ в случае низкоспинового состояния иона Fe^{3+}, для которого основным состоянием является орбитальный триплет.

4. Включение параметров кристаллической решетки в модель описания химического расширения представляло бы несомненный интерес.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация В.В. Середы **выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченное исследование** в области физической химии сложных оксидов. В результате выполненных исследований были получены существенно новые и интересные с фундаментальной и практической точек зрения результаты.

Научная новизна и практическая значимость работы: результаты работы являются фундаментальной основой для развития химии дефектов оксидных материалов. Полученные сведения о взаимосвязи дефектной структуры и химического расширения являются значительным вкладом в развитие представлений о природе этого свойства, а с практической точки зрения позволяют предсказывать величину химического расширения оксидных материалов на основании информации об их дефектной структуре.

Высокую достоверность полученных в работе результатов обеспечивает систематический и обоснованный подход к постановке эксперимента, уровень осмысления и обобщения результатов, соответствующий всем необходимым требованиям. Автором выполнено большое количество расчетов по химическому расширению сложных оксидов, обработано много данных по их кислородной нестехиометрии, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. Следует особо отметить, что по результатам исследований опубликовано 7 статей в международных высокорейтинговых журналах.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. **Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате**.

Таким образом, представленная к защите диссертация В.В. Середы является законченной научно-исследовательской работой. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Работа соответствует требованиям пункта 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам Владимир Владимирович Середа, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук

Валентин Яковлевич Митрофанов

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
vyam@mail.ru
+7 (343) 232-91-56

Подпись доктора физ.-мат.наук В.Я.Митрофанова заверяю.
Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,
кандидат химических наук

Владислав Игоревич Пономарев

22 мая 2017 г.