

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Беленькой Ирины Викторовны
«Исследование строения и фазовых превращений в $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$; $0 \leq x \leq 0.1$) перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа Беленькой И.В. посвящена исследованию структурных особенностей и фазовых переходов в оксидах $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$; $0 \leq x \leq 0.1$). Выбранные объекты обладают высокой электронной и кислород-ионной проводимостью, поэтому являются перспективными для разработки на их основе электродов топливных элементов и материалов кислородных мембран. Известно, что микроструктура подобных оксидов может оказывать сильное влияние на их транспортные характеристики. Работы, направленные на изучение механизмов влияния локальной структуры на ионную и электронную проводимость, в последнее время вызывают большой интерес. Поэтому, представленная к защите диссертация, актуальна и с научной и с практической точки зрения.

Для решения поставленных задач использованы современные высокотехнологичные методы. Исследование кристаллической структуры оксидов выполнялось методом рентгеновской дифракции, в том числе при высоких температурах. Для изучения микроструктуры были использованы локально чувствительные методы – мессбауэровская спектроскопия, в том числе при высоких температурах, и электронная спектроскопия высокого разрешения. Наряду с этими методами соискатель использовал новейший перспективный метод непрерывной регистрации зависимости кислородной стехиометрии от парциального давления кислорода в изотермическом режиме, разработанный сотрудниками института. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью современных программных пакетов «Поликристалл», «Topas», Digital Micrograph (TM) 3.6.5 Software, что свидетельствует о квалификации соискателя и является залогом достоверности полученных результатов. Соискатель хорошо понимает специфику нестехиометрических оксидов и необходимость учета содержания кислорода при анализе свойств. Важным подтверждением этому является дифракционное исследование $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$, выполненное *in situ* в изоконцентрационных условиях. В процессе эксперимента температура и парциальное давление кислорода согласованно менялись таким образом, чтобы содержание кислорода в оксиде оставалось неизменным.

К важным результатам работы следует отнести следующее: Впервые прямым структурным методом показана локальная неоднородность оксида $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{2.5+x}$ при температурах выше температуры структурного перехода браунмиллерит–перовскит, т.е. в условиях, в которых структура материала характеризуется методом рентгеновской дифракции, как кубическая. Автором выполнено моделирование дифракционных рентгеновских спектров микрогетерогенного оксида $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, включающего когерентно связанные области со структурами перовскита и браунмиллерита, в результате которого получено хорошее согласие с результатом эксперимента и подтверждено микродоменное строение оксида.

Практическая значимость работы состоит в получении подробных фазовых диаграмм оксидов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$, которые могут быть использованы как для интерпретации транспортных характеристик, так и для описания термодинамики кислородного обмена этих оксидов с газовой фазой.

При ознакомлении с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

- Почему на фазовых диаграммах не обозначена область существования тетрагональной фазы?

- На стр. 8 автор несколько раз использует термин «кислородный поток» в качестве характеристики материала. Кислородный поток может использоваться в качестве характеристики изделия (кислородной мембраны), имеющего определенную геометрию и находящегося в определенных условиях (температура, градиент парциальных давлений кислорода), но не материала.

- На стр.9, при описании различной термической обработки образцов, указывается: «отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°C в атмосфере с низким $p_{O_2} \sim 10^{-4}$ атм в течение 2 ч с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры». Когда речь идет об отжиге при 900°C, предыстория образцов не имеет значения, поскольку высокие коэффициенты обмена и диффузии кислорода при такой температуре обеспечивают достаточно быстрое достижение равновесного состояния.

Указанные замечания не снижают ценности полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы. Полученные научные результаты соответствуют поставленным задачам, выводы обоснованы и адекватно отражают результаты диссертационной работы.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа Беленькой И.В. представляет собой законченное исследование по актуальной тематике. Результаты работы широко представлены в докладах на российских и международных научных конференциях, опубликованы в научных журналах и сборниках научных трудов. По актуальности, новизне, научной и практической значимости результатов работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

В.н.с. лаборатории оксидных систем, д.х.н.
тел. +7 (343) 3623164, patrakeev@ihim.uran.ru

 Патракеев Михаил Валентинович

В.н.с. лаборатории оксидных систем, к.х.н.
тел. +7 (343) 3623164, leonidov@imp.uran.ru

 Леонидов Илья Аркадьевич

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук.
(ИХТТ УрО РАН)
ул. Первомайская, 91, 620990, г. Екатеринбург
тел. +7 (343) 3745219, server@ihim.uran.ru
<http://www.ihim.uran.ru/>

Подпись М.В. Патракеева и И.А. Денисова
удостоверяю
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.




Денисова Татьяна Александровна