

О Т З Ы В

на автореферат диссертации

Никитина Сергея Сергеевича по теме: «**Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами**», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Оксиды, обладающие одновременно и кислород-ионной и электронной проводимостью, представляют практический интерес для использования в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов, высокотемпературных электролизеров, газовых сенсоров, мембранных реакторов парциального окисления углеводородов. Известно их применение в катализе для окисления природного газа. Основное преимущество материалов со структурой перовскита на основе феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ перед многими другими сложными оксидами с потенциальным применением в тех же областях - высокая смешанная проводимость. В ряде случаев установлена стабильность перовскитов в агрессивной среде топливного элемента. Структура феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, на основе которого синтезированы твердые растворы в настоящей работе, толерантна к замещениям, как в подрешетку Sr, так и в подрешетку Fe, что позволяет регулировать эксплуатационные параметры получаемой керамики.

В литературе в настоящее время нет работ, посвященные анализу равновесия дефектов для случаев, когда более одного электроактивного катиона, входящего в состав оксида, может находиться в нескольких зарядовых состояниях (например, $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$ и $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$). Изучение таких систем представляет интерес как с точки зрения развития подходов к описанию дефектной структуры материалов, так и для совершенствования методов прогнозирования их свойств. В основе выполненных исследований лежит измерение содержания кислорода и электропроводности оксидов в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

Работа, несомненно, имеет прикладное значение и поддержана двумя грантами РНФ. Фундаментальное значение настоящей диссертационной работы заключается в раскрытии взаимосвязи химического состава, структуры, дефектообразования, термодинамики и транспорта заряда в оксидных смешанных проводниках на основе феррита стронция при легировании его различными многовалентными катионами. По материалам диссертации опубликовано 9 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК.

Автореферат диссертации хорошо иллюстрирован и изложен грамотным и логичным языком. Вместе с тем, при прочтении возникли следующие вопросы и замечания:

1. Пункты 2 и 3 («Разработана и экспериментально обоснована методика реконструкции данных...» и «Предложены аналитические решения термодинамических моделей...») по своей сути описывают методические подходы, а не конкретные научные результаты, которые можно проверить или опровергнуть. Такие утверждения более органично смотрелись бы в разделе «Научная новизна», а в защиту следовало бы вынести конкретные выводы, полученные с применением этих методик (например, о величинах термодинамических параметров, концентрациях носителей и т.п.).
2. В автореферате указывается, что равновесие дефектов описывается тремя обратимыми реакциями для молибден- и церий-содержащих систем (окисление железа, диспропорционирование на ионах железа и электронный обмен Fe–Mo и Fe–Ce), четырьмя – для марганецсодержащих (добавляются реакции для марганца). Однако сами химические уравнения этих реакций в автореферате не приведены. Это затрудняет оценку корректности предложенных аналитических решений и понимание физико-химической модели, особенно учитывая, что методика реконструкции данных заявлена как защищаемое положение. Было бы целесообразно выписать общие уравнения реакций хотя бы в общем виде для всех трех допантов.
3. При анализе проводимости $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ автор рассматривает три модели переноса электронов. Наилучшее согласие с экспериментом достигается в модели с двумя независимыми сетями Ce–O и Fe–O, имеющими разную подвижность. Однако далее (стр. 16) утверждается, что *«поскольку концентрация церия мала для формирования непрерывной сети Ce–O–Ce, механизм, вероятно, включает три этапа: скачок электрона с Ce на Fe, миграция по сети железа и прыжок с Fe обратно на Ce»*. Возникает логическое противоречие: если непрерывной сети Ce–O нет, то почему модель с двумя независимыми сетями оказалась наиболее адекватной? Кроме того, для серии $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ удовлетворительное описание даёт вторая модель (перенос только по ионам железа), а третья модель (с двумя сетями) не улучшает аппроксимацию. Означает ли это, что механизмы проводимости в этих двух семействах различны, или же вторую модель можно рассматривать как частный случай третьей (при нулевой подвижности по цериевым центрам)? Автору следовало бы более чётко обосновать выбор модели для каждого случая и обсудить возможную связь между ними.

В автореферате имеются также технические замечания и опечатки:

- Подпись к рисунку 3 дана только для частей (а) и (б), хотя сам рисунок состоит из четырёх панелей (а, б, в, г).
- На стр. 13 и в других местах встречается написание «ортормбическая» (вместо ромбическая).
- В подписи к рисунку 10 присутствует лишняя точка
- На рисунке 15 приведены зависимости парциальной молярной энтальпии кислорода, рассчитанные как по экспериментальным данным (обозначены символами), так и по статистической термодинамической модели (линии). Однако для экспериментальных точек не указана температура, при которой они получены, что затрудняет сравнение с модельными кривыми.
- На стр. 13 автореферата сказано: «Замещение лантана на церий в $La_{0.5-x}Sr_{0.5}Ce_xFeO_{3-\delta}$ ($x = 0-0.2$) приводит к получению однофазных образцов с ортормбической и ромбоэдрической структурами». Создаётся впечатление, что один и тот же однофазный образец может обладать обеими структурами одновременно, что, конечно, невозможно. В заключении (стр. 22) указано, что для $x = 0.05-0.15$ структура ортормбическая, а для $x = 0.20$ — ромбоэдрическая, но в основном тексте эта связь не прописана, что вводит читателя в заблуждение.

Приведенные замечания не снижают высокую оценку работы. Считаю, что диссертация полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842. Автор диссертации Никитин Сергей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

доктор химических наук (специальность 02.00.21 «Химия твердого тела»),
главный научный сотрудник отдела кинетики и катализа, лаборатории функциональных
нанокомпозитов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии
наук

Шляхтина Анна Викторовна

подпись

9 июля 2026

Я, Шляхтина Анна Викторовна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.136.01 (Д002.100.02) и их дальнейшую обработку.

Шляхтина Анна Викторовна



подпись

9 июля 2026

Контактная информация: ФИЦ ХФ им. Н.М. Семенова РАН

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Телефон: +7 (495) 137-29-51, +7 (495) 939-72-60

e-mails: annashl@inbox.ru; annash@chph.ras.ru

Подпись гнс, дхн ФИЦ ХФ РАН А.В. Шляхтиной заверяю,

Зам. Ученого секретаря ФИЦ ХФ РАН



к.ф.-м. н.



М.И. Иким