



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

202_г.

30.06.2026 № 324-26/013-03

На №

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Никитина Сергея Сергеевича на тему «Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами» предоставленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности: 1.3.8 Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Диссертационная работа С.С. Никитина направлена на изучение смешанных проводников с перовскитоподобными структурами на основе допированного в А- и В-подрешетке феррита стронция $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Смешанные проводники привлекают внимание исследователей во всем мире благодаря хорошим перспективам их использования в различных высокотемпературных электрохимических устройствах таких как ТОТЭ, высокотемпературных электролизеров воды или углекислого газа, а также газоплотных керамические мембраны для отделения кислорода из газовых смесей. Одними из наиболее перспективных материалов для таких устройств является перовскитоподобные ферриты, допированные различными катионами в А- и В-подрешетках. Благодаря устойчивости для

катионов Fe^{+3} различных координационных окружений, перовскитоподобные ферриты имеют широкую область кислородной нестехиометрии, обладают высокой кислород-ионной проводимостью. Кроме того, структура перовскита способствует формированию широких, частично заполненных электронами энергетических зон, что способствует проявлению высокой электронной проводимости. Поэтому выбор диссертантом железосодержащих перовскитов в качестве объектов исследования смешанных проводников, не вызывает сомнений. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последнее время при изучении свойств материалов на основе перовскитоподобных ферритов, ряд важных проблем остается нерешенным. К ним относятся вопросы целенаправленного синтеза материалов, сочетающих высокую электронную, кислород-ионную проводимостью с термодинамической устойчивостью в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Для решения этих вопросов необходимы фундаментальные знания в области процессов дефектообразования на основе моделирования экспериментальных данных, определение их термодинамических параметров, а также понимание особенностей влияния разных электроактивных допантов на равновесие дефектов и перенос заряда в перовскитоподобных оксидах.

Таким образом **актуальность** проведенных в диссертации исследований перовскитоподобных ферритов, содержащих помимо катионов Fe, катионы d- и f-металлов, легко меняющих свою степень окисления (Mo, Mn, Ce), не вызывает сомнений. Эти исследования позволили отыскать взаимосвязь между химическим составом оксидных фаз, их кристаллической структурой, дефектообразованием, термодинамикой и транспортными свойствами. Работы по изучению структуры, кислородной нестехиометрии, термодинамических и транспортных свойств допированных ферритов со структурой перовскита, выполненные в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода, полностью соответствуют основным мировым тенденциям в области изучения смешанных проводников. Результаты, полученные в диссертационной работе, имеют как фундаментальный, так и практический характер, поскольку вносят вклад в понимание взаимосвязи между химическим составом, структурой, термодинамикой дефектообразования и транспортными свойствами материалов со смешанной проводимостью.

Диссертация С.С. Никитина состоит из введения, пяти глав, списка условных обозначений и цитируемой литературы. Работа изложена на 136 страницах, включая 50 рисунков, 17 таблиц и 144 ссылок на литературные источники.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, выведены основные положения, выносимые на защиту, показана теоретическая и практическая значимость результатов, степень их достоверности, апробация и количество публикаций, в которых они изложены.

В **первой главе** приведен обзор литературы по теме диссертационной работы. Описано влияние присутствия катионов Ce, Mn и Mo в составе перовскитоподобных ферритов на их кристаллическую структуру, кислородное содержание, устойчивость и транспортные свойства. Обоснован выбор в качестве объектов исследования 7 различных перовскитоподобных систем: $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$), $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$).

Во **второй главе** даны экспериментальные методики получения перовскитов, подробно описаны методы их характеристики и исследования свойств.

В **третьей главе** представлены результаты исследования процессов дефектообразования и особенностей транспортных свойств Mo-содержащих ферритов $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что для перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается трехкратный рост электронной проводимости при сохранении высокой кислород-ионной проводимости по сравнению с недопированным $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Установлено, что это связано со значительным ростом проводимости n-типа за счет увеличения как концентрации, так и подвижности соответствующих носителей заряда, а понижение концентрации кислородных вакансий компенсируется увеличением их подвижности.

В **четвертой главе** приводятся результаты моделирование равновесия дефектов, статистическое термодинамическое моделирование и анализ кислород-ионного и электронного переноса в Ce-содержащих ферритах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$), $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.20$), $\text{La}_y\text{Sr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

Пятая глава посвящена изучению равновесия дефектов в Mn-содержащих ферритах $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) и $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1/3$).

Закключение по результатам выполнения диссертационной работы обосновано всем ее содержанием, корректно и адекватно отражает как суть работы, так и положения, выносимые на защиту. В этой части также приведены перспективные направления дальнейших исследований, изученных в работе перовскитоподобных ферритов, которые

позволят оценить потенциал их применения в высокотемпературных электрохимических устройствах.

Достоверность полученных в диссертации результатов обусловлена высоким уровнем экспериментальных результатов, корректным применением известных теоретических положений, использованием современных физико-химических методов исследования.

По теме диссертации опубликовано 9 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и 5 работ в трудах всероссийских и международных конференций.

Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации, а научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах.

Научная новизна диссертационной работы и ее значимость обусловлены тем, что ее результаты позволяют установить связь между химическим составом перовскитоподобных ферритов, включающих помимо катионов Fe второй катион, способный легко менять свою степень окисления, их кислородным содержанием, а также электротранспортными свойствами при различных температурах и парциальных давлениях кислорода.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что полученные в ней результаты могут быть использованы при разработке и оптимизации электродных материалов для ТОТЭ, а также газоплотных керамических мембран для отделения кислорода из газовых смесей. Эти результаты могут быть использованы в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова, Институте физики твёрдого тела РАН (г. Черноголовка), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институте химии твердого тела УрО РАН и других организациях, занимающихся синтезом и исследованием материалов для высокотемпературных электрохимических устройств.

В то же время, отмечая актуальность выполненного в диссертации исследования, его новизну, научную и практическую ценность, следует высказать следующие замечания:

1. В работе отсутствуют данные, подтверждающие катионный состав полученных перовскитов методом локального рентгеноспектрального анализа. Эти данные были бы особенно актуальны в случае молибденсодержащих составов, так как триоксид молибдена известен своей летучестью при высокой температуре, что могло приводить к потере части молибдена образцами.

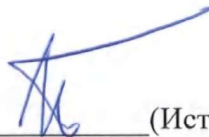
2. Хорошо было бы подтвердить полученные в работе распределения различных степеней окисления катионов d-металлов и церия от парциального давления кислорода и температуры при помощи какого-нибудь независимого физико-химического метода. В частности, для катионов железа это могла бы быть Мёссбауэровская спектроскопия, для других катионов - рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS).
3. В Экспериментальной части диссертации указано, что метод Ритвельда использовался для уточнения кристаллических структур перовскитов. Однако в самом тексте не приведены уточненные координаты атомов, параметры атомных смещений, заселенности позиций, а также основные межатомные расстояния. В ряде случаев в тексте указано, что модель подтверждена методом Ритвельда, однако в таблицах с кристаллографическими данными приведены только R-факторы для конкретной структурной модели и нет данных для альтернативных моделей. Также следует отметить, что величины R-факторов часто оказываются выше 10% (см., например, Таблицу 4), что вызывает вопрос о правильности выбранной структурной модели.
4. Для образцов $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ из Таблицы 5 следует, что с увеличением содержания церия происходит сначала понижение симметрии кристаллической структуры до ромбической, а затем для состава $x=0.2$ наблюдается повышение симметрии до ромбоэдрической. Не очень понятно почему так происходит, ведь катион церия меньше катиона лантана и, следовательно, t -фактор для таких перовскитов должен снижаться с ростом содержания церия.
5. Хорошо известно, что катионы Ce^{+4} , благодаря своему сравнительно небольшому размеру, могут входить в состав В-подрешетки перовскитов. Не наблюдается ли это в случае Ce-содержащих ферритов, изученных в работе?
6. На стр. 97 указано, что термодинамическая устойчивость LaMnO_3 ниже по сравнению с LaFeO_3 . Это не так. Энтальпия образования LaMnO_3 составляет -1451.1 кДж/моль (Ch. Laberty et al. J. Solid State Chem., **145**, 77-87 (1999)), тогда как LaFeO_3 -1373.48 кДж/моль (J. Cheng et al. J. Mater. Res. **20**, 191 (2005)). Вероятно, диссертант имеет в виду термодинамическую устойчивость по отношению к реакции восстановления в условиях низких парциальных давлений кислорода.

Однако вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также выводов работы и не снижают позитивного впечатления о диссертационной работе, выполненной на высоком уровне.

Диссертационная работа Никитина Сергея Сергеевича "Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами" является научно-квалификационной работой, результаты которой имеют существенное значение в области теоретического и экспериментального изучения физической природы и свойств неорганических соединений в кристаллическом состоянии в зависимости от их химического состава, температуры и давления.

По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа "Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами" соответствует специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния (физико-математические науки), отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в ред. 16.10.2024)), как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для физики конденсированного состояния, а ее автор, Никитин Сергей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Отзыв подготовил



(Истомин Сергей Яковлевич)

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 20 от «22» июня 2026 г.

Заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор, д.х.н., член-корр. РАН



(Шевельков А.В.)

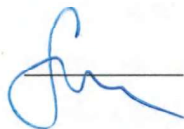
Почтовый адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1 корп.3

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра неорганической химии

Телефон: +7 (495) 939-20-74

Электронная почта: root@inorg.chem.msu.ru

Секретарь заседания



(Маркелова М.Н.)

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

д.х.н, профессор РАН



С.С. Карлов