

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.136.01 (Д002.100.02),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ
Ю.А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 29.09.2026 № 14

О присуждении Никитину Сергею Сергеевичу, гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация "Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами" по специальности 1.3.8 – "Физика конденсированного состояния" принята к защите **15 июня 2026 г. (протокол заседания № 9)** диссертационным советом 24.1.136.01 (Д002.100.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН), 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2, приказ Минобрнауки № 965/нк от 17.10.2019.

Соискатель Никитин Сергей Сергеевич, "06" октября 1997 года рождения, в 2022 году с отличием окончил специалитет ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина" по специальности 18.05.02 – "Химическая технология материалов современной энергетики". В 2026 году окончил очную **аспирантуру** Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук по направлению подготовки 1.3.8 – "Физика конденсированного состояния". Работает **младшим научным сотрудником** в Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории водородной энергетики Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Научный руководитель:

Патракеев Михаил Валентинович – доктор химических наук, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Осинкин Денис Алексеевич – доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия), ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией кинетики;

Лысков Николай Викторович – кандидат химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела), ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, заведующий отделом функциональных материалов для химических источников энергии,

дали положительные отзывы на диссертацию. Официальные оппоненты высказали ряд замечаний, в основном связанных с экспериментальной методикой и с полученными результатами, а также комментариев по изложению текста. При этом оппоненты подчеркивают, что замечания носят уточняющий характер и не снижают общей высокой оценки работы. Оба оппонента заключили, что диссертация Никитина Сергея Сергеевича является законченным научным исследованием и полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Никитин Сергей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – "Физика конденсированного состояния".

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**" в своем **положительном отзыве**, подписанном **Истоминным Сергеем Яковлевичем** (доцент кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, к.х.н.), **Шевельковым Андреем Владимировичем** (заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, д.х.н., член-корр. РАН) и **Карловым Сергеем Сергеевичем** (и.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор РАН), указала, что диссертационная работа Никитина С.С. является научно-квалификационной работой, результаты которой имеют существенное значение в области теоретического и экспериментального изучения физической природы оксидных материалов в зависимости от их химического состава, температуры и давления. Сделано заключение о том, что диссертационная работа Никитина Сергея Сергеевича "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).

Соискатель имеет **20** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано **9** работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано **9** работ. Работы опубликованы в высокорейтинговых научных журналах, таких как Journal of Alloys and Compounds, The Journal of Physical Chemistry C и других. Список работ автора по теме диссертации:

1. Oxygen and electron transport in $\text{Ce}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, **S.S. Nikitin**, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve // Solid State Ionics. – 2020. Vol. 344. – P. 115131.
2. Impact of oxygen content on preferred localization of p- and n-type carriers in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, A.A. Markov, O.V. Merkulov [et al.] // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – P. 17967–17980.
3. Impact of cerium content on ion and electron transport in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeeve // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – P. 17546–17555.
4. Electrochemical determination of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ impurity in perovskite ferrites / **S.S. Nikitin**, O.V. Merkulov, A.D. Bamburov, M.V. Patrakeeve // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 873. – P. 159677.
5. The impact of cerium content on oxygen stoichiometry, defect equilibrium, and thermodynamic quantities of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, **S.S. Nikitin**, B.V. Politov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 875. – P. 160051.
6. Exploring the defect equilibrium and charge transport in electrode material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / A.A. Markov, **S.S. Nikitin**, O.V. Merkulov, M.V. Patrakeeve // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – P. 21892–21903.
7. The effect of temperature and oxygen partial pressure on the concentration of iron and manganese ions in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, A.D. Koryakov, E.A. Antipinskaya [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – Vol. 26. – P. 1125–1134.
8. Oxygen nonstoichiometry, electrical conductivity, and electrochemical activity of $\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, M.S. Dyakina, E.V. Tsipis, M.V. Patrakeeve // Journal of Power Sources. – 2024. – Vol. 597. – P. 234115.

9. Nikitin, S.S. High-temperature properties of mixed conductors $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ / **S.S. Nikitin**, V.D. Nikonov, M.V. Patrakeev // Ionics. – 2024. – Vol. 31. – P. 675–687.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем научных работах.

На автореферат диссертации поступило **4 положительных отзыва**.

1. **Шляхтина Анна Викторовна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Замечания и вопросы:

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.

4. Подпись к рисунку 3 дана только для частей (а) и (б), хотя сам рисунок состоит из четырёх панелей (а, б, в, г).
5. На стр. 13 и в других местах встречается написание «орторомбическая» (вместо ромбическая).
6. В подписи к рисунку 10 присутствует лишняя точка.
7. 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.
8. На стр. 13 автореферата сказано: «Замещение лантана на церий в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.2$) приводит к получению однофазных образцов с орторомбической 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 орторомбическая, а для $x = 0.20$ - ромбоэдрическая, но в основном тексте эта связь не прописана, что вводит читателя в заблуждение.

2. **Медведев Дмитрий Андреевич**, доктор химических наук, заведующий научной лабораторией водородной энергетики при химико-технологическом институте, ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина". Замечания и вопросы:

1. Какова была относительная плотность керамики, для которой получены данные по электропроводности? Как влияет тип и концентрации допантов на относительную плотность?
2. Для Се-содержащих ферритов предлагается концепция недоступности части кислородных вакансий. С моей точки зрения, диссертант выдвигает корректное предположение, что церий, целенаправленно введенный в А-

подрешетку перовскита ABO_3 , имеет тенденцию к встраиванию в В-подрешетку с нарушением желаемой стехиометрии. Однако уточненная модель (результаты которой представлены на рис. 5 (г-е)) все равно опирается на допирование А-подрешетки. Следовало бы развить модель, учитывающую перераспределение допанта по разным подрешеткам, и затем проверить ее.

3. Данные по содержанию кислорода и электропроводности изучаемых оксидов интерпретированы как их объемные характеристики, не учитывая энергетику поверхностного обмена. Вместе с тем, содержание кислорода определено кулонометрическим титрованием на порошках, а электропроводность - на керамических объектах. Порошки по величине удельной поверхности значительно отличаются от керамических аналогов и не исключают сильного влияния поверхностного обмена. Учитывался ли этот факт при совместном анализе обсуждаемых данных?
 4. "Однако сильные отклонения в восстановительных условиях (особенно для $x = 0.15$) указывают на неточность представлений о механизме электронного транспорта n-типа в данной модели". Насколько отклонения, представленные на рис. 7(а,б,в), являются значимыми? Каковы критерии такой значимости?
 5. Достигнутые значения ионной проводимости представлены при очень высокой температуре эксплуатации материалов (950°C). Поскольку вся высокотемпературная электрохимия в последние десятилетия стремится в область умеренных температурных режимов, следовало бы также представить аналогичные данные при 700 и 800°C и сопоставить их с литературными данными.
 6. Можно ли на основе полученных результатов создать универсальную модель дефектообразования, которая одновременно учитывает специфичное поведение всех исследованных Мо-, Се- и Мп-содержащих ферритов?
3. **Уваров Николай Фавстович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Ионики твердого тела, ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук. Замечания и вопросы:
1. Не до конца понятен смысл термина «реконструкция данных», используемого в работе. По-видимому, речь идет о подборе теоретической модели для количественного описания экспериментальных данных. Если это так, то почему не описаны ступенчатые зависимости, явно видимые на рис. 1(б-г), но отсутствующие на рис. 2(б-г)?

2. Расчет концентрации ионных и электронных дефектов в исследуемых твердых растворах, содержащих несколько примесных ионов, способных находиться в различных степенях окисления, представляет собой сложную задачу. Заряд кислородных вакансий (кислородная нестехиометрия) может быть скомпенсирован различными комбинациями катионов. В связи с этим не ясно, насколько однозначно определяются все концентрации в рамках модели?
3. Не ясно, чем обусловлен практически линейный рост подвижности при увеличении параметра кислородной нестехиометрии в твердых растворах $\text{LaSr}_{0.85-y}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ (рис. 10)."
4. **Кузьмин Антон Валерьевич**, кандидат химических наук, доцент, руководитель группы отдела исследований и разработок, ООО "НИЦ "ТОПАЗ". Замечания и вопросы:
 1. В автореферате упоминается, что разработана методика реконструкции данных для образцов с примесью $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Описание методики в тексте автореферата не представлено. Каковы основные допущения и ограничения этого метода, и как он влияет на точность определения концентрации и подвижности соответствующих носителей заряда?
 2. Из текста автореферата следует, что синтез оксидов осуществлялся тремя различными методами твердофазным, глицин-нитратным и цитрат-нитратным. В связи с этим возникает вопрос: влияет ли выбранный способ синтеза на микроструктуру полученных материалов, в частности на плотность керамики и размер зерен? Насколько воспроизводимы эти параметры для составов с различным содержанием допантов и учитывалось ли их возможное различие при интерпретации экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии и электропроводности?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты и сотрудники ведущей организации являются признанными специалистами в области исследования структуры и свойств функциональных материалов на основе сложных оксидных соединений, что подтверждается соответствующими публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана новая экспериментальная методика реконструкции данных о содержании кислорода в сложных оксидах, содержащих электроактивную примесь $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

позволившая расширить границы применимости кулонометрических измерений и повысить точность анализа дефектного равновесия,
предложены оригинальные аналитические решения для термодинамических моделей дефектной структуры оксидов с двумя электроактивными катионами (Fe/Mo, Fe/Ce, Fe/Mn), исключающие необходимость численного моделирования,
доказана перспективность использования молибдена, церия и марганца в качестве допантов для направленного регулирования электронной и ионной проводимости ферритов стронция, а также выявлены закономерности влияния соотношения катионов La/Sr на концентрацию носителей заряда,
введены уточненные трактовки механизмов переноса заряда в церийсодержащих ферритах, учитывающие возможность независимого вклада электронов, локализованных на ионах железа и церия.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения о возможности сосуществования марганца в трех степенях окисления (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) в сопоставимых концентрациях в структуре ферритов и о необходимости учета электрохимически неактивной доли Ce^{4+} при моделировании равновесия дефектов в церийсодержащих ферритах, что расширяет представления о дефектном равновесии сложных оксидов,

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов)

использован комплекс существующих методов исследования, включая порошковую рентгеновскую дифракцию (методы Ритвельда и Ле Бейля), кулонометрическое титрование в двойной электрохимической ячейке и четырехконтактный метод измерения электропроводности,

изложены основные положения о влиянии замещения в А- и В-подрешетках на кислородную нестехиометрию, концентрации носителей заряда, подвижности и парциальные проводимости,

раскрыты несоответствия стандартных моделей идеального раствора экспериментальным данным для церийсодержащих ферритов, что привело к необходимости учета локальных искажений решетки, недоступности части вакансий и независимых электронных подсетей,
изучены причинно-следственные связи между химическим составом, структурой, термодинамикой дефектообразования и транспортными характеристиками оксидов со смешанной проводимостью,

проведена модернизация существующих подходов к анализу дефектного равновесия и сопряженного ионно-электронного транспорта в сложных перовскитоподобных оксидах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены в научно-исследовательскую деятельность методика реконструкции данных кислородной нестехиометрии, аналитические модели дефектного равновесия и комплексный подход к оценке парциальных проводимостей, определены пределы эффективного допирования церием в зависимости от соотношения La/Sr, а также перспективные составы для применения в электродах твердооксидных топливных элементов и кислородных мембранах, представлены методические рекомендации по управлению кислород-ионной и электронной проводимостью путем выбора соотношения La/Sr и концентрации допантов Mo, Ce или Mn.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

в экспериментальных работах результаты получены с использованием современных дифрактометров Shimadzu XRD-7000 и SmartLab Se Rigaku, установок для кулонометрического титрования и измерения электропроводности; показана воспроизводимость результатов в широких интервалах температур и парциальных давлений кислорода, оценены погрешности и доверительные интервалы как для экспериментальных данных, так и для модельных параметров;

идея исследования базируется на глубоком анализе литературных данных о перовскитоподобных оксидах, обобщении результатов измерений в широких интервалах температуры и парциальных давлений кислорода;

использовано сравнение авторских данных с ранее опубликованными результатами по рассматриваемой тематике, что позволило объективно оценить преимущества и недостатки полученных материалов;

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, а также представительные совокупности оксидных составов с обоснованным подбором объектов наблюдения и измерения.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах исследования: синтезе оксидных порошков, обработке и интерпретации результатов рентгеноструктурного анализа, кулонометрического титрования и четырехконтактных измерений электропроводности; разработке новых подходов к комплексному

моделированию нестехиометрии и переноса заряда; подготовке основных публикаций и апробации результатов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационный совет заключает, что диссертация Никитина С.С. является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой. Диссертация Никитина С.С. полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней Постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.

На заседании 29 сентября 2026 г. диссертационный совет принял решение присудить Никитину С.С. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – "Физика конденсированного состояния" за решение научной задачи по установлению взаимосвязей между химическим составом, дефектной структурой и транспортными свойствами сложных оксидов с двумя электроактивными катионами, что имеет существенное значение для развития высокоэффективных электрохимических устройств.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 18 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против 1, недействительных бюллетеней 1.

Председатель
диссертационного совета
д-р физ.-мат. наук
академик РАН



Кукушкин Игорь Владимирович

Ученый секретарь
диссертационного совета
д-р физ.-мат. наук

Гаврилов Сергей Сергеевич

30 сентября 2026 г.