

О Т З Ы В

на автореферат кандидатской диссертации Малышкина Дмитрия Андреевича «Реальная структура и свойства упорядоченных и разупорядоченных фаз в системе $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ».

Диссертационная работа Д.А.Малышкина посвящена синтезу кобальтита лантана-бария, исследованию фазового перехода $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta} \leftrightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, а также установлению границ термодинамической стабильности различных структурных модификаций данного соединения и связи структуры исследованных материалов с их свойствами.

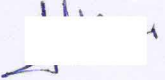
Двойные перовскиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ интенсивно исследуются в последние годы в связи с широкими возможностями их практического применения в различных электрохимических устройствах. Несмотря на достигнутый прогресс, ряд перспективных материалов данного класса, к которым относится кобальтит лантана-бария, изучены недостаточно, а посвящённые им литературные данные противоречивы. Вследствие этого, исследование закономерностей перехода кобальтита лантана-бария из одной структурной модификации в другую, их кристаллической структуры, электрических свойств, выявление корреляций структура – свойство представляют собой важную задачу физической химии твёрдого тела, поэтому актуальность диссертационной работы Малышкина Д.А. не вызывает сомнений.

В ходе выполнения работы автором впервые определены границы термодинамической стабильности кобальтита лантана-бария различных структурных модификаций и построена равновесная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$; впервые определены стандартные энтальпии образования кубической и слоистой модификаций кобальтита лантана-бария, исследованы зависимости их кислородной нестехиометрии, электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС от температуры и парциального давления кислорода; впервые определены температурные зависимости констант равновесия процессов дефектообразования в исследованных кобальтитах и рассчитаны концентрации всех типов дефектов в зависимости от кислородной нестехиометрии. Эти факторы определяют высокую степень новизны, присутствующую в представленной работе. Интересен вывод автора о том, что структурный переход $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta} \leftrightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ сопровождается формированием доменного текстурированного состояния, определяющего низкотемпературную абсорбцию кислорода.

Исследования проведены с привлечением современных экспериментальных методик, таких как рентгеноструктурный анализ, в том числе высокотемпературный *in situ*, кулонометрическое титрование, просвечивающая электронная микроскопия, изотермическая калориметрия растворения, дилатометрия, термогравиметрия. Использованные методики неоднократно апробированы, надёжны, что гарантирует достоверность полученных экспериментальных данных. Работа выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне, её результаты отражены в 19 публикациях в отечественных и зарубежных изданиях, в том числе 8 статей в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций.

Диссертационная работа Д.А.Мальшкина содержит решение задачи, имеющей значение для развития физической химии и электрохимии твёрдого тела и, таким образом, соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении учёных степеней. Считаю, что работа Д.А.Мальшкина удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.
Вед.н.сотр. лаборатории химических
источников тока, д.х.н.
Shekhtman@ihte.uran.ru, (343)362-34-79

 Шехтман Георгий Шаевич

Подпись Г.Ш.Шехтмана удостоверяю:
учёный секретарь ИВТЭ УрО РАН,
кандидат химических наук



 Кодинцева А.О..

« 06 » декабря 2018 г.