

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации  
Иванова Ивана Леонидовича

«Термодинамика образования и разупорядочения, кристаллическая структура и перенос заряда в двойных перовскитах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0,6$ )»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности

02.00.04 – физическая химия

Сложные оксиды  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln – лантаноиды) благодаря структуре двойного перовскита, обуславливающей кислород-ионный транспорт при умеренных температурах (до 500 °С) и уникальное магнетосопротивление при низких температурах, весьма перспективны в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран и могут применяться в различных магнитных устройствах. Исходя из этого, актуальность исследования сложных оксидов типа  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  не вызывает сомнений и может быть подтверждена тем фактом, что работа выполнялась в частности, в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

Для решения задач, поставленных в диссертационной работе, проведены комплексные исследования самостоятельно синтезированных образцов с привлечением современных физико-химических методов: например, рентгенографические исследования, включая высокотемпературный рентгеноструктурный анализ в атмосферах с регулируемым парциальным давлением кислорода; калориметрия растворения (калориметр Нернста) для определения стандартной энтальпии образования; кулонометрическое, окислительно-восстановительное титрование и термогравиметрический анализ для определения кислородной нестехиометрии; четырехзондовый метод для определения общей электропроводности; исследование парциальной кислородной электропроводности поляризационным методом и др. Одним из достоинств данной работы наряду с комплексным экспериментальным исследованием электрофизических и структурно-химических свойств двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  является теоретическое моделирование дефектообразования в зависимости от температуры и парциального давления кислорода и верификация предложенных моделей дефектообразования. Привлеченные экспериментальные и теоретические методы исследования свидетельствует о высокой квалификации соискателя И. Л. Иванова и обеспечивают достоверность полученных результатов.

Результаты диссертационной работы И. Л. Иванова обладают как высокой научной значимостью, так и несомненной практической ценностью. В частности, впервые построенные равновесные диаграммы «парциальное давление – температура – кислородная нестехиометрия» фаз  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0,6$ ), определенные стандартные энтальпии образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , полученные зависимости электротранспортных и электрохимических свойств  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  от температуры, парциального давления кислорода и кислородной нестехиометрии могут служить и в качестве фундаментальных справочных данных, и могут быть полезны при определении и выборе характеристик эксплуатации приборов на основе этих оксидов.

По теме диссертационной работы автором опубликовано 5 статей в ведущих зарубежных журналах, входящих в Перечень изданий ВАК РФ, и 17 тезисов докладов в сборниках материалов и научных трудов конференций.

Вместе с тем по тексту автореферата можно сделать следующие замечания.

1) В таблице 2 для образца  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , модель III, уравнение разупорядочения  $\text{Pr}_{\text{Pr}}^{\times} + \text{B}_{\text{Co}}^{\times} = \text{Pr}_{\text{Pr}}^{\bullet} + \text{B}_{\text{Co}}^{\bullet}$  вводятся обозначения  $\text{B}_{\text{Co}}^{\bullet}$ ,  $\text{B}_{\text{Co}}^{\times}$ . Но в данном соединении в качестве  $d$ -элемента выступает только Co, и он будет занимать соответствующие регулярные позиции. Далее в таблице 2 для замещенных оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  по мере увеличения количества вводимого железа используются такие же обозначения структурных элементов ( $\text{B}_{\text{Co}}^{\bullet}$ ,  $\text{B}_{\text{Co}}^{\times}$ ,  $\text{B}_{\text{Co}}^{\bullet}$ ) в регулярных позициях Co (подрешетке кобальта). Можно ли численно различить энтальпийный вклад ионов железа и кобальта в соответствующих процессах дефектообразования?

2) На странице 17 в уравнении 6 расчет энтальпии образования гидрата хлорида кобальта(II) ведется на 5.72 молекул кристаллизационной воды. С чем связана такая точность? Как правило, расчет проводят на гексагидрат хлорида кобальта(II).

Отмеченные неясности не умаляют достоинств диссертационной работы, которая является законченным исследованием, выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Иванов Иван Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Зав. кафедрой физической химии  
Белорусского государственного университета  
доктор химических наук, профессор  
Белгосуниверситет



В. В. Паньков

ул. Ленинградская, 14 220050 Минск, Беларусь  
тел. +375 17 2095358, факс +375 17 2264948, pankov@bsu.by

Ст. преподаватель  
кафедры физической химии  
Белорусского государственного университета  
кандидат химических наук  
Белгосуниверситет



А. Е. Усенко

ул. Ленинградская, 14 220050 Минск, Беларусь  
тел. +375 17 2224510, alexandrausenk@bsu.by

Подпись \_\_\_\_\_ удостоверяю  
Ведущий специалист управления  
организационной работы и документационного  
обеспечения \_\_\_\_\_  
06.06 2014

