

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»
профессор



/ А.А. Федянин /

2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВПО

«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,

на диссертационную работу

И.Л. Иванова «Термодинамика образования и

разупорядочения, кристаллическая структура и перенос заряда в двойных

перовскитах $PgBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$)»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы и цель работы

Двойные перовскиты, содержащие щелочноземельные, переходные металлы и РЗЭ, проявляют высокую ионную проводимость, колоссальное магнетосопротивление, каталитические и сегнетоэлектрические свойства, способность переходить в сверхпроводящее состояние при температурах вблизи жидкого азота, что обуславливает их использование в качестве основы различных современных функциональных материалов. Несмотря на интенсивные исследования, проводимые в последнее десятилетие, многие фундаментальные проблемы физической химии таких смешанных оксидов остаются малоизученными. Иллюстрацией интереса исследователей к перовскитам может служить статистика публикаций по этой тематике за последние 20 лет. В 1994 г. было опубликовано приблизительно 450 статей с результатами исследования перовскитоподобных фаз, через 10 лет (в 2004 г.) их было уже более 1500, а с 2004 г. по настоящее время число публикаций держится на уровне 2500 работ в год. Неудивительно, что и в диссертационной работе 93 из 113 цитированных литературных источников относятся к последним 15-и годам.

Для успешного решения вопросов, связанных с получением и эксплуатацией материалов на основе кобальтитов РЗЭ, необходима достоверная информация о структуре и нестехиометрии фаз $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$) при различных условиях (температуре и парциальном давлении кислорода, степени замещенности в подрешетке 3-d металла) и ее влиянии на функциональные свойства производимых материалов. Получение массива экспериментальных данных и построение на их основе физико-химической модели фаз, адекватно описывающей структурные, термодинамические и электрофизические свойства веществ, представляется вполне актуальной задачей.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Несомненным достоинством диссертационной работы И.Л. Иванова является четкая формулировка главной цели, достижению которой подчинены основные разделы работы – комплексное структурное и физико-химическое исследование двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ и изучение электрохимических характеристик материалов на их основе.

Содержание рецензируемой работы диссертации изложено в 4 главах (частях).

В первой главе проведен анализ литературных данных по структурам и нестехиометрии двойных перовскитов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$, электротранспортным и электрохимическим свойствам катодов на основе этих соединений; охарактеризованы объемные свойства, перечислены известные термодинамические функции твердых растворов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ - единственного представителя семейства фаз $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, для которого измерены термодинамические свойства.

Во второй части работы подведен итог имеющейся в научной литературе информации, касающейся тематики работы, и сформулированы основные задачи исследования.

В третьей главе даны характеристики исходных материалов, описаны условия получения образцов, инструментальные методы исследования, методики расчёта и обработки данных. Следует отметить высокий экспериментальный уровень работы, в которой использован целый комплекс современных аппаратурных методов. В диссертации представлены результаты рентгенофазового анализа при температурах от комнатной до 1050 °С в атмосфере с регулируемым парциальным давлением кислорода, дилатометрии, термогравиметрии, кулонометрического и окислительно-восстановительного титрования, калориметрии растворения в 6 М соляной кислоте, измерения электропроводности и термо-ЭДС, поляризационного сопротивления катодов, что позволило автору впервые получить комплексный набор физико-химических свойств фаз $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, на основании которого могут быть сформулированы конкретные рекомендации о возможности и условиях практического использования материалов на основе этих соединений. Все характеристики исследованных образцов, полученные вышеперечисленными методами, не имеют аналогов в литературе, т.е. получены впервые.

В четвертой главе представлены результаты выполненных исследований и проведено их обсуждение. Следует подчеркнуть, что решение автора сосредоточить свое внимание именно

на одной фазе переменного состава $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$, досконально исследовав ее свойства в широком интервале температур и составов (x и δ), выгодно отличает рецензируемую работу от объемных, но несистематичных исследований смешанных оксидов, которые часто встречаются в литературе.

Наиболее значимыми экспериментальными результатами, представленными в данном разделе диссертации, являются:

- 1) температурные зависимости параметров кристаллической решётки $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) в атмосфере с разным парциальным давлением кислорода;
- 2) значения стандартной энтальпии образования растворов $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с разным содержанием кислорода при 298.15 К;
- 3) зависимости кислородной нестехиометрии $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) от температуры и парциального давления кислорода;
- 4) зависимости термо-ЭДС и общей (электронной) электропроводности $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) от температуры, парциального давления кислорода и кислородной нестехиометрии;
- 5) зависимости кислород-ионной проводимости твердого раствора состава $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ от кислородной нестехиометрии, температуры и парциального давления кислорода;
- 6) результаты исследования химической совместимости и поляризационного сопротивления катодов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) с электролитом $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.

Опробованные теоретические модели также представляют определенный интерес, но требуют, по-видимому, дальнейшей проработки. В случае описания дефектной структуры все предложенные варианты адекватны полученным данным, поэтому по ним нельзя провести дискриминацию моделей. В то же время расчет концентраций электронов и дырок с учетом моделей дефектной структуры не позволил воспроизвести полученные автором значения термо-ЭДС в пределах погрешностей измерений. Развитие модельных представлений, на основании которых может быть описана совокупность полученных данных, может стать одним из направлений последующих исследований.

На основании представленных в главе 4 материалов есть все основания считать, что полученные автором результаты достоверны, а защищаемые положения диссертации И.Л. Иванова - вполне обоснованы.

Результаты исследований, выносимые на защиту, отражены в пяти статьях, опубликованных в зарубежных журналах, а также представлены в виде семнадцати докладов на российских и международных конференциях (в тексте автореферата приведены 10 из них).

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН, политехнический институт Сибирского Федерального Университета, Белорусский государственный технологический

университет, Институт физики твердого тела и полупроводников ИАНБ), а также при термодинамическом моделировании оксидных систем (химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН).

Полученные автором физико-химические характеристики двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ могут быть использованы при разработке керамических мембранных материалов для разделения газов, паров, жидкостей и мембранных реакторов на их основе (институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева), а также при создании материалов электродов твердооксидных топливных элементов (ООО "Крэйн"), гетерогенных катализаторов (холдинг «СИБУР», ОАО "КАТАЛИЗАТОР").

Ввиду практической значимости изученных в диссертации объектов целесообразно продолжить физико-химические исследования допированных переходными металлами сложных оксидов со структурой двойного перовскита $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$), обратив особое внимание на разработку физико-химических моделей изучаемых объектов.

Общие замечания

При знакомстве с текстом диссертационной работы возникли следующие замечания и пожелания:

1. При представлении результатов термохимических опытов целесообразно придерживаться рекомендаций ИЮПАК, т.е. приводить протоколы первичных измерений. Желательно также приводить погрешности всех величин, использованных в термохимическом цикле (в табл.4.11, например, они отсутствуют).
2. Во 2-м выводе, по-видимому, допущена опечатка: из семейства оксидов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$) методом калориметрии растворения исследованы только фазы $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. На основании результатов определения стандартных энтальпий образования твердых растворов при 298 К в зависимости от индекса при кислороде сделан вывод об увеличении относительной термодинамической устойчивости $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с ростом содержания кислорода. Так как устойчивость фазы определяется энергией Гиббса, желательно было бы прокомментировать изменение энтропии этих растворов с ростом содержания кислорода.
3. Вывод о химической совместимости двойных перовскитов $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0 - 0.6$) с электролитом делается на основе результатов анализа образцов, отожженных при температурах 800 – 1200 С в течение 12 часов. Из текста диссертации неясно, почему этого времени отжига достаточно для формулировки соответствующего вывода.
4. В диссертационной работе представлен впечатляющий объем экспериментальных данных, в сжатом виде перечисленный в выводах. По-видимому, было бы целесообразно заключительный раздел разбить на две части – «Основные результаты» и собственно «Выводы», это позволило бы отделить констатационную часть работы от обобщающей.

Заключение

В целом диссертационная работа И.Л.Иванова представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Отмеченные отдельные недостатки не являются принципиальными и не снижают научной значимости и высокой оценки рассматриваемой работы. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для теоретического материаловедения. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - И.Л. Иванов - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составлен доцентом кафедры физической химии, д.х.н. Успенской Ириной Александровной. Адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ira@td.chem.msu.ru



Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании научного коллоквиума лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, протокол № 202 от 30 мая 2014 г.

Секретарь коллоквиума
С.и.н.с, к.х.н.



Емелина А.Л.

Зам.декана по научной работе
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Профессор



Бучаченко А.А.

Зав. лабораторией химической термодинамики
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Профессор



Воронин Г.Ф.