

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе Федерального
государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный
исследовательский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»



_____ В.Б. Казанцев

2018 г.

Отзыв

ведущей организации ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертационную работу

Телегина Сергея Владимировича

на тему «Получение и физико-химические свойства поликристаллов и
монокристаллов перовскитоподобных соединений $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ »,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы и цель работы

Диссертация Телегина Сергея Владимировича «**Получение и физико-химические свойства поликристаллов и монокристаллов перовскитоподобных соединений $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$** » посвящена актуальной теме исследования влияния катионных и анионных дефектов на кристаллическую структуру и физико-химические свойства поли- и монокристаллов кобальтитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита. Данные соединения обладают высокой кислород-ионной проводимостью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для устройств преобразования энергии (ТОТЭ), катализатор и др.

Большая кислородная нестехиометрия, эффект упорядочения/разупорядочения, смешанная валентность и сосуществование разных спиновых состояний ионов кобальта формируют уникальный комплекс физико-химических свойств двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$.

В настоящее время практически отсутствуют данные о влиянии катионных вакансий на строение и физико-химические свойства двойных слоистых кобальтитов с перовскитоподобной структурой. С учетом вышесказанного тематика диссертационной работы С.В. Телегина является, несомненно, актуальной как с научной, так и с практической точки зрения. Актуальность работы также подтверждается включением темы исследований в Госзадание ФАНО России, гранты НИИР УрО РАН и РФФИ.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Диссертация состоит из *введения, четырех глав, заключения и списка литературы*. Материал изложен на 140 страницах, работа содержит 14 таблиц, 74 рисунка, в списке литературы имеется 161 наименование цитируемой литературы. В целом работа хорошо методологически продумана и построена. В тексте четко изложены литературные данные и полученные экспериментальные результаты.

Во *Введении* обосновывается актуальность выбранной темы, кратко описана степень ее разработанности, сформулированы цели и конкретные задачи диссертационной работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы диссертационного исследования, а также перечислены положения выносимые на защиту.

В *Главе 1* систематизированы представленные в литературе результаты исследований, касающиеся кристаллической структуры, фазовой устойчивости, дефектной структуры, кислородной нестехиометрии,

электротранспортных, магнитных свойств и методов выращивания монокристаллов двойных слоистых перовскитов $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln - РЗЭ).

В *Главе 2* на основе критического анализа литературных данных обоснован выбор объектов исследования, сформулирована цель работы, обозначены конкретные задачи для ее достижения.

В *Главе 3* подробно описаны используемые в работе методики синтеза, аттестации и исследований. Представлены характеристики исходных материалов и конструкции ячеек для измерения физико-химических свойств.

Глава 4 включает в себя описание и обсуждение результатов синтеза поликристаллических образцов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$) и монокристаллов $\text{EuBaCo}_{1.90}\text{O}_{6-\delta}$ и исследований фазовых переходов, дефектной структуры, электротранспортных и магнитных свойств двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$).

Результаты, полученные автором в процессе выполнения диссертационной работы, представляют научную новизну и имеют как теоретическую значимость, так как являются фундаментальным вкладом в развитие представлений о катионных вакансиях в структуре двойного перовскита, так и практическую ценность, потому что наглядно демонстрируют их влияние на кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Наиболее значимыми экспериментальными результатами являются:

1. сведения о границах существования однофазного двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$;
2. оптимальные условия для выращивания монокристаллов двойных перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$;
3. функциональные зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-ЭДС сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) от температуры и парциального давления кислорода;
4. спиновое состояние ионов кобальта в двойных перовскитах $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0, 0.10$) в интервале температур 470 – 625 К.

В целом следует отметить высокий уровень экспериментальных результатов, полученных диссертантом, а также их грамотная и полная интерпретация, которая производит благоприятное впечатление.

Степень обоснованности и достоверность результатов диссертационного исследования

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена высоким уровнем экспериментальных результатов, корректным применением известных теоретических положений физической химии и применением разнообразных и взаимодополняющих современных методов исследования.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ и 14 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

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

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты диссертационной работы Телегина С.В. могут быть рекомендованы исследователям в области физической химии, химии твердого тела и физики твердого тела: Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, а также предприятиям и научно-исследовательским институтам, связанных с синтезом и аттестацией новых перспективных материалов для высокотемпературных электрохимических устройств.

Общие замечания

После ознакомления с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. На странице 88 на рисунке 4.13 приведены фрагменты дифрактограмм. По нашему мнению, более правильно было бы представить полную дифрактограмму, а фрагменты показать на вставке.
2. На стр. 94, 95 на рисунках 4.16 и 4.17 содержание кислорода приведено без погрешности.
3. При прочтении раздела 4.7 возникают вопросы:
 - почему автор учитывает ионы Co^{2+} в высокоспиновом состоянии, а Co^{4+} в низкоспиновом? Возможно стоило более подробно аргументировать это допущение.
 - является ли однозначным интерпретация распределения по спиновым состояниям? Возможна ли реализация другого распределения, иная комбинация спиновых состояний?
4. В тексте диссертации встречаются неудачные переносы на новую строку:
 - стр. 42 «3d-металл»;
 - стр. 62 « $K\alpha$ -излучении»;
 - стр. 93 формула 4.14;
 - стр. 108 «см. рисунки»
 - стр. 114 «по кобальту $\text{EuBaCo}_{2.00}\text{O}_{6-\delta}$ »
 - стр. 114 «см. рисунок»
5. Список условных обозначений занимает 4 страницы. Некоторые обозначения являются общеизвестными («др. - другие»), некоторым имеют несколько разных расшифровок («I – электрический ток» и «I – интенсивность рассеяния рентгеновского излучения»). Возможно стоило сократить список условных обозначений, оставив пояснения в тексте, где последние используются.

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

Заключение

Диссертация Телегина Сергея Владимировича «**Получение и физико-химические свойства поликристаллов и монокристаллов перовскитоподобных соединений $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$** » является научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения задач, направленных на установление фундаментальной взаимосвязи дефектной структуры с физико-химическими свойствами двойных перовскитов. По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа Телегина Сергея Владимировича на тему «Получение и физико-химические свойства поликристаллов и монокристаллов перовскитоподобных соединений $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ » соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 « О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Телегин С.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Автореферат диссертации Телегина С.В. состоит из 23 страниц и полностью отражает содержание диссертационной работы.

Отзыв подготовил декан химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, профессор, доктор химических наук Князев Александр Владимирович.

Отзыв заслушан и утвержден на научном семинаре кафедры химии твердого тела Федерального государственного автономного

образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный Университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)» 24 апреля 2018 г. (протокол №9).

Декан химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный Университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)», профессор, доктор химических наук, шифр специальности: 02.00.01 Неорганическая химия

 _____ Князев Александр Владимирович

Заведующей кафедрой химии твердого тела ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный Университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)», профессор, доктор химических наук, шифр специальности: 02.00.01 Неорганическая химия

_____  Сулейманов Евгений Владимирович

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный Университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)», 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, ГПС-20, тел. +7 (831) 462-32-34, e-mail: knyazevav@gmail.com