

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Иванова Ивана Леонидовича «Термодинамика образования и разупорядочения, кристаллическая структура и перенос заряда в двойных перовскитах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ )», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Иванова И.Л. посвящена комплексному изучению  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ) – весьма перспективных представителей сравнительно нового класса оксидных материалов со структурой двойного перовскита  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln – лантаноид). Она является развитием исследований физико-химических свойств сложных нестехиометрических оксидов, синтез и изучение которых проводятся на кафедре физической химии ИЕН УрФУ им. Б.Н.Ельцина. Эти оксиды, благодаря особенностям их кристаллической и дефектной структуры обладают рядом практически важных свойств, таких как высокая электропроводность смешанного ионно-электронного типа при температурах порядка  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , значительные величины магнетокалорического эффекта вблизи комнатной температуры, каталитические свойства и т.д. Они рассматриваются в качестве перспективных компонентов катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов и других электрохимических устройств, электрохимических мембран, а также в качестве материалов для магнетоохлаждающих устройств. Исследования этих оксидов развиваются интенсивно, поэтому **актуальность** темы работы не вызывает сомнений, также как и **практическая ценность** полученных результатов.

Интересной особенностью кобальтитов со структурой двойного перовскита является значительная чувствительность их свойств к природе допирующей добавки и содержанию кислорода. Варьирование этих параметров открывает широкие возможности для управления их свойствами в зависимости от решаемой задачи. В этой связи отработка методологии исследования физико-химических свойств этих оксидов, аргументированный выбор методов и условий их изучения для получения достоверных экспериментальных

данных, апробированные в работе Иванова И.Л., имеют фундаментальную материаловедческую ценность и обладают несомненной **научной новизной**, т.к. литературные данные по исследованным в работе системам очень скудны, в ряде случаев противоречивы или просто отсутствуют.

Особо ценно, что в диссертационной работе для исследования кобальтитов празеодима-бария, допированных железом, использован комплекс современных высокоточных методов, реализованных на высокопроизводительных автоматизированных экспериментальных установках: рентгенография *in situ* в контролируемой атмосфере, калориметрия, определение кислородной нестехиометрии, определение абсолютного содержания кислорода в оксиде, измерение общей электропроводности 4-х контактным методом на постоянном токе и выделение, на фоне высокой электронной, кислород-ионной составляющей проводимости, дилатометрия, измерение термо-ЭДС, поляризационных характеристик электродов методом импедансспектроскопии и т.д. Нестехиометрия кислорода измерялась двумя независимыми методами - термогравиметрическим и методом кулонометрического титрования, абсолютное значение нестехиометрии также определяли двумя независимыми методами: окислительно-восстановительного титрования и восстановления в токе водорода. При проведении рентгеноструктурного анализа, измерениях электропроводности, термогравиметрии, при проведении кулонометрического титрования проводили опыт в прямом и обратном направлении, меняя варьируемый параметр (температура или давление кислорода), что позволило убедиться в воспроизводимости и надёжности получаемых данных. Всё это, в сочетании с тщательным анализом возможных ошибок, обоснованного применения оригинальных моделей и современного математического аппарата для трактовки результатов, сопоставление, где возможно, с литературными данными позволило автору провести очень объёмную, трудоёмкую работу и получить большой массив **достоверных** экспериментальных данных. Продуманный выбор экспериментальных методов и теоретических подходов

позволил ему **решить поставленные задачи** – детально исследовать кристаллическую структуры и кислородную нестехиометрию двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ , с разных позиций обсудить дефектную структуру и взаимосвязь между дефектной структурой и переносом заряда в этих соединениях, а также провести исследование их термодинамических и электрохимических характеристик.

Из наиболее интересных и новых результатов отмечу следующие.

1. Высокотемпературными рентгеноструктурными исследованиями в атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода установлено, что допированные железом образцы кобальтита празеодима-бария на воздухе имеют тетрагональную структуру. Показано, что с изменением содержания кислорода в образцах параметры  $a$  и  $c$  изменяются антибатно, благодаря чему результирующего химического расширения образцов не происходит.

2. Построены равновесные  $p\text{O}_2$ – $T$ – $\delta$  диаграммы для двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ ) в достаточно широком интервале температур и давлений кислорода. Это практически полезный результат для всех, кто работает с подобными оксидами.

3. Определена, на фоне большой электронной, доля кислород-ионной составляющей проводимости  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ , изучена её зависимости от температуры, парциального давления и нестехиометрии по кислороду, определены подвижность, коэффициент самодиффузии и рассчитана энергия активации коэффициента самодиффузии ионов кислорода. На основании определения знака термо-ЭДС установлено, что доминирующим носителем тока в оксидах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  являются электронные дырки.

4. Проведен анализ дефектной структуры оксидов по трём различным моделям. Оказалось, что все три адекватно описывают экспериментальные данные  $\delta = f(p\text{O}_2, T)$ , что, очевидно, предполагает продолжение работ в этом направлении.

Хочу отметить ещё раз доказательность, логичность и полноту проведённого Ивановым И.Л. исследования допированного железом кобальтита

празеодима-бария. Получен новый, интересный и достоверный экспериментальный материал, проведен его анализ с точки зрения кислородной нестехиометрии оксида, экспериментальные зависимости  $\delta = f(pO_2, T)$  сравнены с теоретическими, впервые получены термодинамические характеристики исследуемых твёрдых растворов. В целом содержание диссертационной работы является ценным вкладом в физическую химию сложных оксидных систем. Работа полностью соответствует паспорту специальности «физическая химия». Она написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

При чтении работы возникли следующие замечания и вопросы.

1. На с.74, в методической части работы, после абсолютно верных общих рассуждений о вкладах в проводимость образца проводимостей по поверхности, через газовую фазу, объем и границы зерен в поликристаллах, делаются выводы о том, что для материалов с высокой проводимостью можно пренебречь вкладами проводимости по поверхности и по границам зёрен. Это серьезные заключения и они требуют экспериментального обоснования для конкретного оксида. Этого нет в работе.
2. При импедансспектроскопических измерениях амплитуда переменного напряжения составляла 50 мВ. Это довольно много. Из каких соображений выбрано это значение?
3. Нуждаются в пояснении данные, приведённые на рис. 4.6 и 4.11 (зависимости параметров  $a$  и  $c$  для недопированного железом образца  $PrBaCo_2O_{6-\delta}$  от кислородной нестехиометрии): из рис.4.6 и текста (с.105) следует уменьшение параметра  $a$  при уменьшении содержания кислорода в оксиде, а на рис.4.11 этот параметр не изменяется при изменении давления кислорода.

4. Сравнение проводимостей кобальтитов бария с празеодимом и гадолинием (с.126) было бы более наглядным, если бы было выполнено графически.

5. Рекомендация состава  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$  в качестве перспективного материала катода ТОТЭ на основании того, что он имеет сравнительно небольшое поляризационное сопротивление на воздухе (с.151) и не взаимодействует с электролитом на основе диоксида церия до  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч. слишком оптимистична. Я думаю, автор понимает, что до практического использования оксидов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  в качестве составляющих электрохимического устройства ещё далеко, слишком велика разница в ЛКТР этих составов и электролитов на основе оксидов церия и циркония (см. табл.1.1), неизвестно какой в условиях эксплуатации окажется совместимость материалов и динамика изменения их свойств и микроструктуры при длительных испытаниях. Очевидно, что исследования в этом направлении нужно продолжить.

6. При общем хорошем оформлении работы автору не удалось избежать единичных огрехов: имеются неудачные стилистические выражения (например, «высокоомные образцы», с.72), опечатки (с.80 «импедансные спектры...»), неправильная нумерация уравнений (на с.67 № 3.21 вместо 3.22) и др.

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку рецензируемой работы. В ней получены новые достоверные практически важные экспериментальные данные. Они тщательно обработаны, обсуждены и обобщены в виде таблиц и графиков. Выводы и заключения хорошо обоснованы.

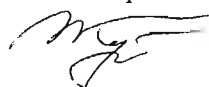
Диссертационная работа Иванова И.Л. состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 170 страницах, содержит 13 таблиц, 87 рисунков и список литературы из 113 наименований. Результаты работы изложены в 22 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК, и 17 тезисах докладов на всероссийских и

международных конференциях. Содержание опубликованных работ и автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации. Структура работы логична и отвечает характеру проведённых исследований.

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование, которое соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Все вышесказанное позволяет заключить, что диссертационная работа И.Л.Иванова удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент,  
зав. лабораторией электрохимического  
материаловедения ФГБУН ИВТЭ УрО РАН  
д.х.н., с.н.с.



Курумчин Эдхем Хурьятбекович

620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22 / Академическая, 20  
E.Kurumchin@ihte.uran.ru  
+7 (343) 362-33-01

Подпись Э.Х. Курумчина удостоверяю:

Ученый секретарь Института  
высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН, кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна

” 05 ” июня 2014 г.