

ОТЗЫВ

официального оппонента Красненко Татьяны Илларионовны на диссертационную работу Малышкина Дмитрия Андреевича «Реальная структура и свойства упорядоченных и разупорядоченных фаз в системе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Настоящая работа направлена на детальное исследование взаимосвязи между кристаллической и дефектной структурой кобальтитов лантана-бария $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, на установление границ термодинамической стабильности этих фаз и структурной обусловленности их физико-химических свойств. Ранее на основе эпизодических исследований кобальтитов лантана-бария показано, что они обладают значимыми для практических приложений свойствами и могут быть использованы в различных электрохимических устройствах, однако отсутствие систематических фундаментальных исследований не позволяет составить представление о регулярной и дефектной структуре, кристаллохимических, термодинамических и электрофизических свойствах, лежащих в основе формирования плана дальнейших исследований и практического применения этих соединений. Представленная к рассмотрению диссертационная работа Малышкина Д.А. «Реальная структура и свойства упорядоченных и разупорядоченных фаз в системе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ » восполняет необходимую информацию и в связи с вышесказанным является безусловно актуальной. Актуальность работы подтверждается и тем, что она выполнялась в рамках тематики проектов РФФИ № 16-33-00469 и № 12-03-91663-ЭРА.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 126 страницах, работа содержит 12 таблиц, 47 рисунков, список литературы 122 наименования. В диссертации обоснована актуальность тематики, формулируются основные цели и задачи работы. Отмечены научная новизна и практическая ценность результатов, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и описана структура диссертации.

Автором формулируется основная цель: комплексное исследование фазового перехода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} \leftrightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и установление границ термодинамической стабильности фаз кобальтита лантана-бария с различной структурой, а также установление взаимосвязи между реальной структурой указанных соединений и их свойствами. Для решения поставленных задач в работе использованы апробированные методы определения фазового состава, структуры и свойств на оборудовании последнего поколения. Выбранные методики синтеза, аттестованные экспериментальные методы исследования позволили получить обоснованную и достоверную информацию. Обработка

полученных результатов проведена на основе общепринятых, апробированных методов интерпретации дифракционных данных, данных термического анализа, электрофизических характеристик. Следует отметить, что цель и задачи работы определяют ценность подхода, развиваемого в диссертации Д.А. Малышкина, состоящего в получении всесторонней, системной экспериментальной и теоретической информации о взаимосвязи кристаллохимических и физико-химических свойств кобальтитов лантана-бария.

В работе получены следующие **новые** результаты, имеющие существенную **научную значимость**. Впервые проведены систематические исследования фазового перехода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} \leftrightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, и установлены границы термодинамической устойчивости кобальтитов лантана-бария с различной структурой в интервале температур 1000–1100 °С, определены стандартные энтальпии образования кобальтитов лантана-бария с различной структурой при 298 К, а также стандартная энтальпия процесса упорядочения/разупорядочения в исследуемой системе, получены достоверные данные по кислородной нестехиометрии кубического перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ в зависимости от P_{O_2} в диапазоне температур 1000–1100 °С и определена зависимость кислородной нестехиометрии двойного перовскита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода в интервале температур 400–800 °С и построена равновесная P_{O_2} – T – δ диаграмма. Впервые показана способность к окислению при температурах вблизи комнатной дефицитного по кислороду соединения $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, состоящего из наноразмерных областей со структурой двойного перовскита, установлены зависимости химического расширения кобальтитов лантана-бария с различной структурой от парциального давления кислорода при 1000 °С. Автором впервые исследован комплекс электрофизических свойств кобальтитов лантана-бария: получена температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС кобальтитов лантана-бария с кубической и слоистой структурой на воздухе в диапазоне 300–1087 °С и 300–700 °С соответственно, измерены общая электропроводность и коэффициент термо-ЭДС кубического перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ в зависимости от P_{O_2} в интервале температур 887–1087 °С, выполнен систематический модельный анализ дефектной структуры кобальтитов лантана-бария с различной структурой и получены теоретические зависимости $\log(P_{\text{O}_2}/\text{атм})=f(\delta, T)$. На основе предложенной модели дефектной структуры впервые выполнен совместный анализ данных по электропроводности, термо-ЭДС и химическому расширению кобальтита лантана-бария.

Полученные результаты определяют перспективу их **практического использования**, так как полученная информация является фундаментальной основой химического дизайна многофункциональных материалов. Кроме того, результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии.

При ознакомлении с материалом диссертации и автореферата возникли следующие вопросы, обусловленные, в основном, отсутствием информации в тексте диссертации:

1. В работе часть исследования была проведена на закаленных образцах, причем процедура закалки проведена в различных атмосферах. Гарантирует ли методика закаливания идентичность элементного и фазового состава закаленных и высокотемпературных образцов? Как регулировали скорость охлаждения? Как влияет скорость охлаждения на состав и морфологию образцов, на концентрацию вакансий кислорода?

2. Спекание брусков для исследования электротранспортных свойств было проведено при 1240 °С, однако в тексте диссертации указано, что стабильность образцов ограничена температурой 1100 °С. Как доказано, что пробоподготовка не оказала влияния на фазовый состав образцов? Проводился ли фазовый анализ образцов при отжиге выше 1100 °С ? .

3. В разделе 4.4 предложена реакция разложения двойного перовскита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в восстановительных условиях. Был ли экспериментально определен фазовый состав продуктов разложения?

4. С чем связано отсутствие экспериментальных данных по электротранспортным свойствам кобальтита лантана-бария при низких парциальных давлениях кислорода?

В качестве замечаний, полагаю, можно указать некоторую вольность при употреблении терминов «реальная» структура и «домены», поскольку первый термин включает общеупотребимые характеристики дефектной структуры и локализации дефектов, а второй подразумевает наличие неидентифицированных включений при концентрационном переходе в морфотропном ряду кобальтитов лантана-бария. Отмеченные замечания и вопросы не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы.

Диссертация Малышкина Д.А. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты, позволяющие квалифицировать их как существенный вклад в решение одной из актуальных проблем физической химии. Результаты работы могут быть использованы в фундаментальных разработках и материаловедческой практике. Выносимые на защиту результаты являются актуальными, обладают научной новизной, достоверностью и практической значимостью. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в международных журналах с высоким импакт-фактором, а также представлены доклады на 11 конференциях различного уровня. Автореферат отражает основные идеи, результаты и выводы диссертационной работы. Полученные результаты позволяют решить поставленные задачи и достичь заявленной цели исследования, тема диссертации соотнесена с рубрикой научной специальности.

Диссертационная работа Малышкина Д.А. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а также всем требованиям п.

9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 «О порядке присуждения ученых степеней». Полагаю, что автор диссертации, Малышкин Дмитрий Андреевич, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Красненко Т. И.

Сведения об официальном оппоненте:

Красненко Татьяна Илларионовна,

доктор химических наук,

специальность 02.00.04 – физическая химия, профессор,

ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии твердого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Телефон: (343) 362-33-03

Факс: (343)374-44-95

Эл. почта: krasnenko@ihim.uran.ru

«23» ноября 2018


Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:

Ученый секретарь Института химии твердого тела

УрОРАН, доктор химических наук

«23» ноября 2018



 Денисова Т. .А.