

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Иванова Ивана Леонидовича на тему «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

Рецензируемая работа посвящена синтезу, исследованию кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии двойных перовскитов общего состава  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  и исследованию электрохимических и термодинамических характеристик данных соединений. **Актуальность** работы во многом определяется необходимостью комплексного изучения областей существования и границ устойчивости, структуры и физико-химических свойств сложных оксидов. Уникальный набор электрических, каталитических, магнитных и других свойств сложных оксидов со структурой двойного перовскита  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , обуславливает сферы их возможного практического применения в различных устройствах преобразования энергии и получения чистого кислорода из воздуха, в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран. Введение железа в подрешетку 3d-переходного металла позволяет использовать исследуемые соединения в различных магнитных устройствах, поскольку известно, что при низких температурах они обладают уникальным магнитосопротивлением.

Многие важнейшие физико-химические свойства оксидов зависят не только от природы и соотношения катионов, образующих данный оксид, а также от содержания кислорода, которое может существенно варьироваться в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется изучению кислородной нестехиометрии двойных перовскитов. В этой связи представленная работа вносит свой вклад в химические представления о взаимодействиях в сложных оксидных системах, о синергизме кислородной и катионной нестехиометрии. На основе полученных результатов могут быть сформулированы условия получения керамических материалов с заранее заданными физико-химическими свойствами.

Иванов И.Л. продемонстрировал хорошее знание литературы, им процитировано 113 публикаций, среди которых значительное число работ последних лет. Во многих случаях диссертант не только констатирует наличие определенной информации, но проводит ее критический анализ, при этом выделяя результаты, которым можно доверять и использовать в дальнейших исследованиях.

**Научная новизна.** Автор впервые исследовал термодинамику процесса образования двойного перовскита: им была определена стандартная энтальпия образования  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  на воздухе в зависимости от содержания кислорода. Впервые построены равновесные  $p\text{O}_2$ - $T$ - $\delta$  диаграммы для двойных перовскитов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0; 0,2; 0,4; 0,6$ ), что в дальнейшем может послужить справочным материалом. Впервые выполнен модельный анализ дефектной структуры исследуемых оксидов, причем эти модели в дальнейшем использовались диссертантом для анализа электронно-транспортных свойств, моделирования термо-ЭДС как функции температуры и парциального давления кислорода, для расчета концентрации электронов и дырок. Впервые установлено, что двойные перовскиты исследуемого состава химически совместимы с электролитом  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  вплоть до  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  (воздух).

Актуальной представляется и **практическая направленность** диссертации, связанная с классом выбранных объектов исследования и сферой их возможного применения. Практическое значение работы заключается, прежде всего, в том, что основная часть полученных сведений и установленных закономерностей может учитываться и использоваться в дальнейшем при разработке и поиске новых соединений на основе двойных перовскитов, а также при прогнозировании оптимальных условий для их использования в качестве катодов ТОТЭ, катализаторов окисления СО, кислородных мембран. Показано, что наиболее эффективным для применения в среднетемпературных ТОТЭ с цериевым электролитом можно считать катод на основе двойного перовскита  $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ . Кроме того, полученные диссертантом результаты носят фундаментальный материаловедческий характер и могут быть использованы как

справочные данные и при термодинамическом моделировании сложно-оксидных систем.

**Достоверность.** Научные положения и выводы диссертации основываются на экспериментальном материале, полученном с применением комплекса современных методов исследования. Достоверность результатов обеспечена применением взаимодополняющих, но независимых физико-химических методов для проверки основных фактов и закономерностей, установленных в данной работе.

**Оценка диссертации в целом.** Диссертация представляет собой законченное научное исследование, направленное на изучение процессов фазо- и дефектообразования, кристаллической структуры, переноса заряда, электротранспортных свойств и термодинамики образования двойных перовскитов. Полученные результаты, научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы в ходе обсуждения экспериментальных данных как в сравнении с теоретическими положениями физической химии, так и с литературными данными.

При планировании эксперимента автор руководствовался принципом возрастания размерности задачи: автор сначала исследует кристаллическую структуру двойных оксидов, далее их кислородную нестехиометрию несколькими методами, затем устанавливает взаимосвязь между дефектной структурой и переносом заряда в этих соединениях, а после изучаются их электрохимические характеристики.

Особо хочется отметить, что в работе используются установки и ячейки оригинальных конструкций, разработанные и собранные автором. Автор достаточно подробно объясняет выбор конкретных методик измерения того или иного физико-химического параметра в зависимости от поставленной задачи, ссылаясь при этом на отличное знание литературы.

Ивановым И.Л. проведено серьезное исследование влияния замещения кобальта на электротранспортные свойства. Показано, что увеличение содержания железа, как допанта, уменьшает поляризационное сопротивление

катода, сделанного на основе  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0,6$ ), а также общую электропроводность с понижением  $p\text{O}_2$  в атмосфере.

Характеризуя работу в целом, следует отметить, что в ней представлен обширный экспериментальный материал, который может быть использован как исследователями, работающими в области физической химии, химии твердого тела, так и материаловедцами и технологами для решения различных прикладных задач.

Все цели и задачи работы, сформулированные диссертантом во введении, им выполнены. Выводы по работе отражают основные достижения автора, сформулированы емко и лаконично.

Апробация работы и представленные публикации отвечают всем необходимым требованиям. Всего по теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

Автореферат достаточно полностью раскрывает содержание диссертации.

Работа Иванова И.Л. хорошо оформлена, написана красивым литературным языком, легко читается и носит целостный характер.

При ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы:

1. В работе представлены модели, в которых рассматривается возможность локализации электронных дефектов на атомах 3d-металлов в предположении, что они неразличимы; т.е. в условиях эксперимента различие в электроотрицательностях несущественно для распределения электронных носителей. Рассматривались ли модели с частичной локализацией дефектов на атомах кобальта и железа, т. е. образование четырехвалентного железа:  $[\text{Fe}^{\times}\text{Co}] + [\text{Co}^{\times}\text{Co}] = [\text{Fe}^{\text{e}}\text{Co}] + [\text{Co}'\text{Co}]$ ? Чем объясняется выбор той или иной модели с физической точки зрения, ведь их можно записать великое множество.
2. Завышенные интенсивности рассеяния некоторых пиков на дифрактограммах, представленных на рисунках 4.3-4.4, автор объясняет наличием преимущественной ориентации. Но расчет проводили в

бесструктурном варианте, насколько правильно в этом случае говорить об ориентации? Кроме того, на некоторых рисунках видно перераспределение интенсивностей основных пиков в пределах одной плоскости при возрастании температуры (рисунок 4.3.(б), при  $2\Theta \cong 33^\circ$ ,  $T=400-1100^\circ\text{C}$ ; рисунок 4.9  $2\Theta \cong 33^\circ$ ,  $T=600^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$ ). Не может ли быть это связано с перераспределением/упорядочением атомов Ва и Pr внутри решетки, либо это дополнительный вклад от дефектов упаковки?

3. Чем можно объяснить наличие перегибов на барических зависимостях кислородной нестехиометрии на рисунке 4.13 при температурах  $850^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$  (а) и  $1050^\circ\text{C}$  (б)?
4. Из текста работы следует, что величина парциально-молярной энтальпии выделения кислорода из решетки  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  остается постоянной во всем интервале  $\delta$ . Однако из рисунках 4.15 (б) и 4.16 (а) для составов с содержанием железа  $x=0.2$  и  $0.4$ , соответственно, видно, что прослеживается тенденция к небольшому росту значений  $\Delta H_0$ . Связано ли это с точностью погрешностей при определении парциальных величин или с чем то другим?
5. а) Каковы границы термической стабильности твердых растворов  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  на воздухе, если синтез двойных перовскитов проводили при  $1100^\circ\text{C}$ , а спекание брусков для анализа электротранспортных и др. свойств осуществляли при температуре  $1250^\circ\text{C}$  и проводился ли в последнем случае качественный анализ на отсутствие в смеси возможных продуктов взаимодействия исходных компонентов или продуктов разложения?  
б) почему все исследуемые образцы при синтезе медленно охлаждали на воздухе с  $1100^\circ\text{C}$ , а не закаляли?

В качестве замечания хотелось бы отметить не совсем удачное представление дифрактограмм на рисунке 4.35. Достаточно сложно увидеть дополнительные рефлексы от фазы  $\text{CoO}$  при  $1200^\circ\text{C}$ , а в автореферате их не

видно совсем. Имеются незначительные корректорские неточности, которые могут быть устранены

Высказанные вопросы и замечания не снижают научной и практической ценности выполненной Ивановым И.Л. диссертационной работы.

### **Заключение.**

В целом диссертационная работа Иванова Ивана Леонидовича «Термодинамика образования и разупорядочения, кристаллическая структура и перенос заряда в двойных перовскитах  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ )» по своей актуальности, новизне полученных результатов и уровню их обсуждения, степени обоснованности и достоверности является законченным исследованием, представляющим как теоретический, так и практический интерес. Работа является завершённым исследованием, 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". Автор, Иванов И.Л., безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук (специальность 02.00.04 - «физическая химия»).

Официальный оппонент,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории нейтронных исследований вещества  
ИФМ УрО РАН  
к.х.н.

Прокурнина Наталья Владимировна

Подпись Н.В.Прокурниной удостоверяю.

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН,

к.ф-м.н.

24.05.14



Суркова Татьяна Петровна

620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18  
proskurnina@imp.uran.ru  
+7 (343) 378-38-75