

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Цветковой Надежды Сергеевны на тему «Термодинамическая стабильность, кислородная нестехиометрия, реальная структура и электротранспортные свойства новых кислород-аккумулирующих материалов  $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ )», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Рецензируемая работа посвящена установлению границ термодинамической стабильности и определению кислородной нестехиометрии сложных оксидов состава  $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ ), изучению низкотемпературной абсорбции кислорода, а также установлению кристаллической и дефектной структуры и их взаимосвязи с электротранспортными свойствами. **Актуальность** работы определяется необходимостью комплексного изучения границ термодинамической устойчивости, структуры и физико-химических свойств сложных оксидов. Значительная кислородная сверхстехиометрия состава  $YBaCo_4O_{7+\delta}$ , которая реализуется в области низких температур (200-400 °С), позволяет рассматривать это соединение в качестве перспективного кислород-аккумулирующего материала: относительно небольшая величина КТР, сопоставимая с КТР для твердых электролитов ТОТЭ, позволяет рассматривать производные сложного оксида  $YBaCo_4O_{7+\delta}$  в качестве потенциальных катодов ТОТЭ с пониженной рабочей температурой. Известно также, что замещение Co на Zn оказывает наибольший эффект на термическую устойчивость оксида  $YBaCo_4O_{7+\delta}$ . В последние годы большое внимание уделяется изучению электротранспортных свойств, кислородной нестехиометрии сложных оксидов, их дефектной структуры. В этой связи представленная работа вносит свой вклад в физико-химические представления о взаимодействиях в сложных оксидных системах.

### **Структура и анализ работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 137 наименований, изложена на 165 страницах машинописного текста, включающего 12 таблиц и 84 рисунка.

Актуальность темы, цели и задачи исследования, а также научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов и положения, выносимые на защиту, представлены во введении. Там же отражены сведения о публикациях, апробации работы и ее структуре.

В первой главе проведен системный анализ литературных данных о кристаллической структуре, низкотемпературной абсорбции кислорода, фазовой

стабильности, электрохимических и электротранспортных свойств оксида  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и его замещенных производных.

Во второй главе сформулирована цель работы и обозначены практические задачи для ее достижения.

В третьей главе представлены методы синтеза сложных оксидов и экспериментальные методики.

В четвертой главе приведены и проанализированы основные результаты исследования кристаллической и дефектной структуры, процессов фазообразования при синтезе, термодинамической стабильности и электротранспортных свойств оксидов  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ ), приведены данные по низкотемпературной абсорбции кислорода и сопряженном с ней процессе химического расширения оксидов.

**Научная новизна работы.** Автором впервые исследован процесс фазообразования в процессе синтеза соединений  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ ), впервые установлены пределы термодинамической устойчивости данных сложных оксидов, исследована химическая деформация 114-оксида  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  методом дилатометрии с определением объемного коэффициента химической деформации. Впервые измерены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода и построены равновесные  $p\text{O}_2$ - $T$ - $\delta$  диаграммы для сложных оксидов  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0,1,3$ ), что в дальнейшем может послужить справочным материалом. Впервые выполнен системный модельный анализ дефектной структуры 114-оксидов  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0,1$ ), причем эти модели в дальнейшем использовались диссертантом для анализа электронно-транспортных свойств, моделирования термо-ЭДС как функции температуры и парциального давления кислорода и определены основные параметры переноса заряда по прыжковому механизму. Впервые исследована низкотемпературная сорбция кислорода оксидов  $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7+\delta}$  в динамической и статическом режимах и показано, что введение Zn уменьшает его статическую сорбционную емкость и снижает скорость процесса кислородной абсорбции.

Актуальной представляется и **практическая направленность** диссертации, связанная с классом выбранных объектов исследования и сферой их возможного применения. Полученные данные о химической деформации, электротранспортных

свойствах и параметрах низкотемпературной кислородной сорбции исследуемых оксидов являются фундаментальной основой химического дизайна кислород-аккумулирующих материалов в катализе, в электрохимических устройствах. Результаты исследования процессов фазообразования могут быть использованы для оптимизации методов синтеза соединений  $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ . Кроме того, полученные диссертантом результаты носят фундаментальный материаловедческий характер и могут быть использованы как справочные данные, при термодинамическом моделировании сложно-оксидных систем.

**Достоверность результатов.** Научные положения и выводы диссертации основываются на экспериментальном материале, полученном с применением комплекса современных методов исследования. Достоверность результатов не вызывает сомнений, поскольку определяется всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов и обеспечена применением независимых и взаимодополняющих 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 установление пределов термодинамической стабильности сложных оксидов  $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ ), установление реальной структуры, процессов дефектообразования, переноса заряда, электротранспортных свойств и изучение низкотемпературной абсорбции кислорода. Полученные результаты, научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы в ходе обсуждения экспериментальных данных в сравнении и с теоретическими положениями физической химии, и с литературными данными.

Автор достаточно подробно объясняет выбор конкретных методик измерения того или иного физико-химического параметра в зависимости от поставленной задачи. В ходе выполнения работы диссертант продемонстрировал хорошее владение различными синтетическими приемами и аналитическими методиками.

Цветковой Н.С. проведено серьезное комплексное исследование разносторонних физико-химических свойств сложных оксидов со структурой сведенборгита, установлена корреляция между устойчивостью и составом данных соединений. Интерпретация данных термогравиметрического анализа в рамках квазихимической модели дефектной структуры сложнооксидной фазы позволила объяснить некоторые

закономерности в изменении физико-химических свойств кобальтитов  $\text{YBaCo}_4\text{-xZn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0, 1$ ) при замещении одного 3d-металла на другой.

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. Основное содержание диссертационной работы изложено в 13 печатных работах: 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Работа Цветковой Н.С. грамотно оформлена, написана красивым литературным языком, достаточно легко читается и носит целостный характер.

В ходе рассмотрения диссертационной работы Цветковой Н.С. возникли следующие замечания и вопросы:

1. Почему для Zn-замещенного состава абсолютное содержание кислорода не определялось методом прямого восстановления в токе водорода, как это было сделано для незамещенного оксида  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . И как сравнивали полученные значения абсолютной кислородной нестехиометрии, если погрешность при титровании составляет  $\pm 0.02$ , а при восстановлении в токе водорода -  $\pm 0.005$ ?
2. В таблице 4.1 получены высокие профильные факторы сходимости  $R_p$  и  $R_{wp}$ . Проводились ли расчеты исследуемых составов в структурной модели? Если да, то как объяснить столь высокие значения факторов сходимости? На графиках 4.6 и 4.8 желательно указать ошибки, как это показано в таблицах 4.1 и 4.2.
3. Почему для исследования кристаллической структуры Zn замещенного оксида в качестве примера взят состав с содержанием цинка 0.3?
4. С чем связано такое резкое изменение наклона барических зависимостей коэффициента термо-ЭДС оксида  $\text{YBaCoZn}_3\text{O}_{7+\delta}$ , представленных на рис 4.51, при температурах 1041 °С и 1090 °С?
5. Что представляет собой величина  $\Delta H_f$  в таблице 4.5? В тексте работы нет пояснения, почему для разных реакций дефектообразования рассчитанная величина отличается по знаку; и на первый взгляд величины  $\Delta H_f$  реакций образования дефектов по Френкелю для  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  и  $\text{YBaCo}_4\text{-xZn}_x\text{O}_{7+\delta}$  почти в полтора раза отличаются.

6. При проведении структурных исследований в таких сложнооксидных системах помимо прочих факторов тонкие структурные особенности связывают с упорядочением кислородных вакансий - сверхструктурой по кислородной подрешетке. Рассматривался ли этот случай?

Высказанные вопросы и замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы Цветковой Н.С.

### **Заключение.**

В целом диссертационная работа Цветковой Надежды Сергеевны «Термодинамическая стабильность, кислородная нестехиометрия, реальная структура и электротранспортные свойства новых кислород-аккумулирующих материалов  $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$  ( $x = 0-3$ )» 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 Цветкова Н. С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент,

старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества

ФГБУН Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН),

кандидат химических наук

Наталья Владимировна Проскурнина

620990, г. Екатеринбург,

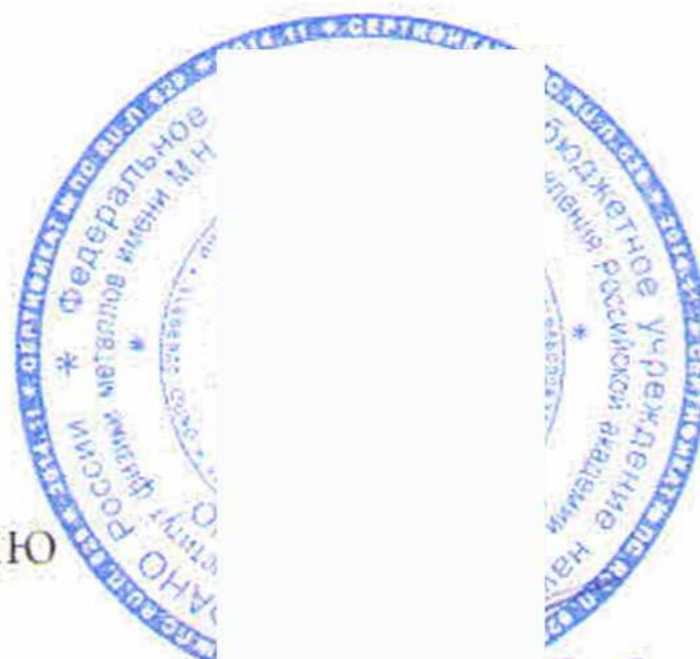
ул. С.Ковалевской, 18

Тел.: (343) 378-38-75

e-mail: proskurnina@imp.uran.ru

31 января 2017 г.

Подпись Н.В. Проскурниной заверяю  
Ученый секретарь ИФМ УрО РАН,  
кандидат физико-математических наук



Т.П. Суркова