

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Телегина Сергей Владимировича

«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 диссертационной работы Телегина С.В. в расширении сведений по таким востребованным функциональным материалам, как двойные слоистые кобальтиты с перовскитоподобной структурой. Новые данные. Полученные диссертантом расширяют наши возможности по изготовлению мембран для сверхчистого кислорода и катодов ТОТЭ. Данные о катионных и анионных дефектах двойных слоистых перовскитов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\sigma}$ создают предпосылки для направленного синтеза и оптимизации состава мембран на их основе, расширения области их использования.

Учитывая актуальность данной тематики, подтвержденной в проектах ФАНО России №0120463326 «Спин», РФФИ №14-02-00432, УрО РАН 15-9-2-4), сформулированная цель исследования, без сомнения, является **обоснованной**.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 161 наименования. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунков и 14 таблиц. Внутренняя структура диссертации выполнена логично и все главы связаны между собой.

Работа Телегина С.В. выполнена на высоком уровне: был произведен анализ большого количества научной литературы по теме диссертации, в рамках которого надо отметить большое количество зарубежных исследований, что говорит об активных исследованиях данного направления в развитых странах.

Среди результатов, имеющих **научную новизну**, следует отметить следующее:

1. Выращивание монокристаллов сложных оксидов $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ методом бестигельной зонной плавки с реакционным нагревом и формулировка оптимальных условий процесса.
2. Обнаружение анизотропии электропроводности монокристаллов двойных слоистых кобальтитов бария и европия.
3. Построение равновесной диаграммы $p\text{O}_2 - T - \delta$ по экспериментально полученной функциональной зависимости давления кислорода.
4. Совместный анализ дефектной структуры, электропроводности и термо-ЭДС двойных слоистых кобальтитов бария и европия.
5. Обнаружено, что дефицит кобальта не влияет на спиновые состояния ионов кобальта ($3+$) в интервале температур 470-625K.

Практическая значимость выполненной работы заключается в том, что:

1. Продемонстрирована возможность получения методом бестигельной зонной плавки монокристаллов двойных кобальтитов бария и РЗЭ.
2. Создана теоретическая основа для дальнейших исследований разупорядочения кобальт-дефицитных и им подобных слоистых перовскитов бария и РЗЭ.

3. Данные по соотношению спиновых состояний ионов кобальта в двойных кобальтитах бария и европия являются нужным справочным материалом.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций и достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, применением разнообразных и дополняющих современных физических и физико-химических методов анализа структуры и свойств материалов, использованием системного материаловедческого подхода, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Общие замечания по работе. Несмотря на высокий уровень работы в целом, можно сделать ряд вопросов и замечаний, основные из которых сводятся к следующему:

1. На стр.14. указано, что «определенное соотношение ионных радиусов Ln^{3+} и Ba^{2+} ...» является одной из причин формирования сверхструктуры. А попадают ли другие двухвалентные катионы в это соотношение, например, свинец, стронций? Возможно ли теоретически формирование сверхструктуры в двойных слоистых кобальтитах или манганитах с их участием?

2. стр. 28. Существует ли математически или графически выраженная взаимосвязь различием (отношением?) ионных радиусов бария лантаноидов с кислородной нестехиометрией в перовскитоподобных сложных оксидах?

3. стр.56. Исходные реагенты автор перед использованием отжигал при разных температурах. Но отжиг карбоната бария (негигроскопичного реактива) при 773К мог привести к его частичному разложению, поскольку температура распада карбоната бария 823К, при вероятных флуктуациях температуры в муфеле и градиенте в его камере.

4. стр.57. Почему для синтеза по Печини использован такой сложный способ, как восстановление оксида кобальта до металла и последующее его растворение в азотной кислоте? Гораздо проще использовать реактивный нитрат кобальта б-водный хч. Или использовать растворение навески оксида кобальта в азотной кислоте в присутствии добавок перекиси водорода.

5. стр. 81. Почему оптимальной атмосферой для роста является воздух? Ведь диссертант не привел результатов выращивания при пониженном содержании кислорода,

6. стр.81. автор утверждает, что оптимальным составом для выращивания двойных кобальтитов европия и бария является состав $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ с $x=0$. Но это подтверждено только для выращивания монокристалла $\text{EuBaCo}_{1,9}\text{O}_{6-\delta}$. Какими должны быть исходные заготовки для синтеза соединений с $x < 0.1$?

Кроме того в тексте есть некоторая неточность формулировок, например:

- на стр.8 п.1 положений, выносимых на защиту, написано: «сведения о границах существования однофазного двойного перовскита $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ ». А в п.2. эта же формула отнесена двойным перовскитам. Было бы точнее использовать термин «область дефектных твердых растворов двойного перовскита».

-на стр.12 не уточнено, какой радиус катионов по Шеннону (эффективный или кристаллический) использован.

- на стр.12 там же: в диапазоне значений x отсутствует $x=0,5$.

-на стр.15 «... в настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны двойные кобальтиты с общей формулой $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ » ?

Заключение

Результаты, полученные в работе Телегина С.В., соответствуют поставленной цели и задачам диссертационного исследования. Диссертационная работа базируется на достаточном количестве экспериментальных данных, отличается внутренним единством структуры работы. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

В диссертационной работе содержатся оригинальные научные результаты, соответствующие паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия» в части пунктов:

п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов».

п.5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

п.7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Диссертационная работа Телегина Сергей Владимировича «Получение и физико-химические свойства поликристаллов и монокристаллов перовскитоподобных соединений $\text{EuBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$ », представляет собой самостоятельную завершенную научную работу, которая по объему выполненных исследований, новизне, научной и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, к кандидатским диссертациям, а ее автор Телегин Сергей Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (код специальности, по которой была защищена диссертация 02.00.01- неорганическая химия), заведующий лабораторией «Химии соединений редкоземельных элементов»

ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91.

Телефон 8(343)374-50-05

e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

— / Виктор Дмитриевич Журавлев/

Подпись заверяю:

Ученый секретарь

ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», д.х.н.

— / Татьяна Александровна Денисова/

5 июня 2018 г.

