

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Малышкина Дмитрия Андреевича на тему «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

Диссертационная работа Малышкина Дмитрия Андреевича посвящена изучению фазового перехода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, установлению границ термодинамической устойчивости кобальтитов лантана-бария с разной структурой в температурном интервале 1000-1100°C и выявлению взаимосвязи между кристаллической структурой, содержанием кислорода и физико-химическими свойствами изучаемых соединений.

Актуальность исследования сложных оксидов с перовскитоподобной структурой обусловлена возможностью их практического применения в различных электрохимических устройствах, например, в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородопроницаемых мембран и т.д. Кобальтит лантана-бария обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, которые определяются дефектностью кислородной подрешетки, температурой и парциальным давлением кислорода в окружающей атмосфере. При этом, к настоящему времени данный оксид изучен недостаточно, а имеющаяся информация противоречива. Очевидно, что без достоверных данных по фазовым равновесиям и взаимосвязи между структурой, составом и свойствами в системе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ невозможна разработка материалов для конкретных применений.

В связи с вышесказанным, сформулированные в работе цели и задачи исследования, **актуальны** и имеют важное **научное и практическое значение**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- установлены границы термодинамической устойчивости кобальтитов лантана-бария с различной структурой в температурном интервале 1000-1100°C;

- получены данные по кислородной нестехиометрии кубического перовскита $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ и двойного перовскита $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода, построены диаграммы $p\text{O}_2 - T - \delta$.
- изучено химическое расширение кобальтитов лантана-бария при изменении парциального давления кислорода;
- проведен модельный анализ дефектной структуры кобальтитов лантана-бария с разной структурой, определены термодинамические параметры соответствующих реакций образования дефектов.

Комплексный подход и использование широкого спектра современных методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными.**

Результаты исследования термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии и химического расширения кобальтитов лантана-бария являются фундаментальным справочным материалом и представляют несомненную **практическую значимость** диссертации. Данные о взаимосвязи дефектной структуры, химического расширения и электротранспортных свойств кобальтитов лантана-бария, представленные в работе, обеспечивают возможность целенаправленного поиска функциональных материалов для практических задач.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 8 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 122 наименований и изложена на 126 страницах.

Во введении, помимо кратких сведений о свойствах кобальтитов лантана-бария, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и его публикационной активности.

В первой главе проведен анализ литературных данных по способам и условиям синтеза, структуре, кислородной нестехиометрии и электротранспортным свойствам кобальтитов лантана-бария с разной структурой. Подчеркивается противоречивый характер имеющихся

литературных данных, а также отсутствие систематических исследований фазового перехода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и границ устойчивости упорядоченной и разупорядоченной фаз, в связи с чем цель и задачи данного исследования, сформулированные во **второй главе**, являются актуальными.

В третьей главе рассмотрены методы и условия получения образцов и экспериментальные методы исследования структуры и физико-химических свойств сложных оксидов. Автор убедительно продемонстрировал, что в работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования, квалификация и обоснованность применения которых не вызывают сомнений и подтверждают достоверность полученных результатов.

В четвертой главе приведены и проанализированы результаты изучения фазового перехода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, кристаллической и дефектной структуры, химического расширения, термодинамической устойчивости и электротранспортных свойств кобальтитов лантана-бария, предложены модели дефектообразования в кубической и слоистой структурах, построена фазовая диаграмма системы $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Проведенная оценка химической совместимости исследуемых соединений и ряда твердых электролитов имеет практическое значение для электрохимических приложений.

Таким образом, в рассматриваемой диссертационной работе получен значительный объем экспериментальных и теоретических данных о кристаллической и дефектной структуре упорядоченных и разупорядоченных фаз в системе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ – $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, их физико-химических и транспортных свойствах. Обоснованность предложенных в работе моделей образования дефектов, химического расширения, структурного перехода $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} \leftrightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ подтверждена согласием с экспериментальными данными по кристаллической структуре, содержанию кислорода, относительному расширению в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертационным исследованием возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Структуру и содержание кислорода в исследуемых соединениях изучали на порошках, синтезированных при 1100°C , а химическое расширение и

электротранспортные свойства – на керамических образцах, спеченных при значительно более высокой температуре (1240°C). Каким образом контролировали соответствие структуры и состава керамических образцов и порошков?

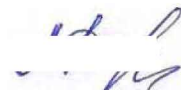
2. Каким образом контролировали фазовое состояние исследуемых образцов в ходе измерений электропроводности, которые проводились в широком температурном интервале? Следовало бы сравнить полученные данные по проводимости с литературными.
3. При моделировании химического расширения исследуемых оксидов при изменении парциального давления кислорода учитывали изменение степени окисления ионов кобальта, но пренебрегали изменением содержания кислорода. Насколько это обосновано?
4. При описании модели химической деформации (с.16) не приведены условия применения модели, не все обозначения, входящие в уравнение (1.1.1) на с. 17, а также в уравнение (1.3.1) на с. 22 объяснены, что затрудняет понимание правомерности использования автором данной модели для исследуемых в работе объектов.
5. Работа написана хорошим научным языком, однако в тексте встречаются неудачные выражения, например, « $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} \leftrightarrow \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ фазовый переход», «90°-ориентированные домены», «ионы в HS или LS».

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего хорошего впечатления о выполненном исследовании. Рецензируемая работа представляет собой завершённое научное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и практическую значимость. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты работы опубликованы в печати.

По объёму, актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа «Реальная структура и свойства упорядоченных и разупорядоченных фаз в системе $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} - \text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует специальности 02.00.04 – Физическая химия – и отвечает требованиям пункта 9 Постановления

Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Малышкин Дмитрий Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
электрохимического материаловедения
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
д.х.н.,


Лилия Адиевна
Дунюшкина

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
l_dun@ihte.uran.ru
+7 (343) 362-33-43

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:
Ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук



А.О. Кодинцева
22 ноября 2018 г.