Заключение диссертационного совета Д 212.285.23 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Министерство образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело №_____

решение диссертационного совета от 28.02.2017 г. № 1

О присуждении Цветковой Надежде Сергеевне, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термодинамическая стабильность, кислородная нестехиометрия, реальная структура и электротранспортные свойства новых кислород-аккумулирующих материалов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0–3$)» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 15 декабря 2016 г., протокол № 18 диссертационным советом Д 212.285.23 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; диссовет создан приказом Минобрнауки России № 717/нк от 09.11.2012 г.

Соискатель Цветкова Надежда Сергеевна 1989 года рождения, в 2012 году окончила ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению «Химия»; в январе 2017 г. освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре по специальности 02.00.04 – физическая химия ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», работает в должности инженера кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Зуев Андрей Юрьевич, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт естественных наук и математики, кафедра физической и неорганической химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Базуев Геннадий Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), лаборатория неорганического синтеза, главный научный сотрудник;

Проскурнина Наталья Владимировна, кандидат химических наук, ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (г. Екатеринбург), лаборатория нейтронных исследований вещества, старший научный сотрудник дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном Баклановой Наталией Ивановной, доктором химических наук, старшим научным сотрудником, исполняющим обязанности заведующего лабораторией химического материаловедения, указала, что диссертационная работа Цветковой Н.С. представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном уровне. Полученные результаты достоверны, имеют научную и практическую значимость, защищаемые положения обоснованы. Диссертация Цветковой Н.С. соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор, Н.С. Цветкова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 35 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 13, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, 5.

Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 8 тезисов докладов, опубликованных в материалах всероссийских (3) и международных конференций (5). Общий объем 2.63 п.л. / 0.64 п.л. – авторский вклад. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Tsvetkov, D. S. Oxygen nonstoichiometry and electrochemical properties of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ double perovskite cathodes / D. S. Tsvetkov, N. S. Saricheva (Tsvetkova), V. V. Sereda, A. Yu. Zuev // J. Fuel Cell Sci. Technol. – 2011. – V. 8. – Iss. 4. – P. 041006-1–041006-4. (0.25 п.л./ 0.06 п.л.)
2. Tsvetkova, N. S. Investigation of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0, 0.2) – $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev, D. S. Tsvetkov // J. Power Sources. – 2013. – V. 243. – P. 403–408. (0.38 п.л./ 0.13 п.л.)
3. Ivanov, I. L. Oxygen content and thermodynamics of formation of double perovskites $REBaCo_2O_{6-\delta}$ (RE = Gd, Pr) / I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, N. S. Tsvetkova [et al.] // Thermochim. Acta. – 2014. – V. 578. – P. 28–32. (0.31 п.л./ 0.04 п.л.)
4. Tsvetkov, D. S. Oxygen content and thermodynamic stability of $YBaCo_4O_{7\pm\delta}$ / D. S. Tsvetkov, V. Pralong, N. S. Tsvetkova, A. Yu. Zuev // Solid State Ionics. – 2015. – V. 278. – P. 1–4. (0.25 п.л./ 0.06 п.л.)
5. Tsvetkov, D. S. $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ – $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / D. S. Tsvetkov, N. S. Tsvetkova, I. L. Ivanov [et al.] // ECS Transactions. – 2015. – V. 68. – No. 1. – P. 965–976. (0.75 п.л./ 0.13 п.л.)

На автореферат поступили 3 положительных отзыва. От главного научного сотрудника лаборатории твердооксидных топливных элементов ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, д.х.н. **Курумчина Эдхема Хурьятбековича**, г. Екатеринбург; от заведующего лабораторией катализаторов глубокого окисления Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, д.х.н., профессора **Садыкова Владислава**

Александровича, г. Новосибирск; от заведующей лабораторией оксидных систем ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН, д.х.н. **Хайкиной Елены Григорьевны**, г. Улан-Удэ.

Отзывы содержат следующие критические замечания и вопросы: о выборе допанта (Курумчин Э.Х.); об участии ионов кислорода в электропереносе и об электротранспортных свойствах изучаемых соединений (Курумчин Э.Х.); об интерпретации теоретического уравнения в рамках модельного анализа дефектной структуры исследуемых оксидов (Садыков В.А.); о высоких значениях профильных факторов сходимости, полученных при обработке рентгенограмм, и о точности представления структурных характеристик кобальтита иттрия-бария (Хайкина Е.Г.).

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью Базуева Г.В. и Проскурниной Н.В. в области физической химии сложнооксидных соединений, что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых научных журналах. **Выбор ведущей организации** обосновывается широкой известностью научных достижений ученых лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН в области физической химии, в частности, химии нестехиометричных сложных оксидов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработаны** методики получения однофазных материалов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ со структурой сведенборгита; **предложены** оригинальные модели дефектной структуры оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$; **доказано** наличие взаимосвязи между составом, дефектной структурой, содержанием кислорода и электротранспортными свойствами оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$; **введены** понятия о динамической и статической сорбционной емкости применительно к кислород-аккумулирующим материалам $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **установлены** особенности фазообразования при синтезе оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$, пределы их термодинамической устойчивости, основные

параметры и механизм переноса заряда в оксидах $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$, равновесные связи для них в виде $p_{O_2} - T - \delta$ диаграмм и адекватные модели дефектной структуры этих оксидных фаз; **применительно к проблематике диссертации результативно** (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных экспериментальных методов исследования; **изложены** представления о дефектной структуре оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ ($x = 0, 1$) со структурой сведенборгита; **раскрыты** особенности процессов фазового разложения оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ в окислительных и восстановительных условиях; **изучено** влияние температуры и содержания кислорода на кристаллическую структуру и параметры элементарной ячейки оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$; **проведена модернизация** представлений о влиянии допирования цинком на процесс кислородной абсорбции оксидом $YBaCo_4O_{7+\delta}$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **разработаны и внедрены** в образовательный процесс методики синтеза однофазных оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$; **определены** перспективы использования оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$ в качестве кислород-аккумулирующих материалов; **представлены** особенности структурных и функциональных характеристик соединений $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$, которые могут быть использованы при создании электрохимических устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что достоверность результатов **экспериментальных работ** обеспечена комплексным подходом к их получению и анализу с использованием современных методов исследования и сертифицированного оборудования, а сами результаты воспроизводимы; **теоретические положения** согласуются с существующими экспериментальными данными по тематике диссертации, сформулированные **идеи** базируются как на анализе экспериментальных данных, так и на обобщении имеющегося передового опыта в химии оксидных соединений. **Использовано** сравнение авторских данных и

полученных ранее, касающихся кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, термодинамической стабильности и физико-химических свойств оксидов $YBaCo_{4-x}Zn_xO_{7+\delta}$; **установлено** качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике. В работе **использованы** современные методы анализа структуры, кислородной нестехиометрии, термодинамической стабильности и электротранспортных свойств, а также анализа выявленных экспериментальных зависимостей.

Личный вклад соискателя состоит в постановке конкретных задач исследования, проведении анализа научной литературы по тематике диссертационной работы; получении, анализе и интерпретации всего полученного массива экспериментальных данных; в подготовке публикаций по теме диссертации и апробации результатов исследования.

На заседании от 28 февраля 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Цветковой Н.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 8 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за 19, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета — Черепанов Владимир Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета — Неудачина Людмила Константиновна

28 февраля 2017 г.