

**РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА УрФУ 02.01.01
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК**

от 03 июня 2021 г. № 7

о присуждении **Цветкову Дмитрию Сергеевичу**, гражданство Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация **«Кристаллическая структура, термодинамика образования и разупорядочения сложных оксидов $R\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $M=\text{Mn, Fe, Cu}$) со структурой двойного перовскита»** по специальности **02.00.04 – Физическая химия** принята к защите диссертационным советом УрФУ 02.01.01 25 марта 2021 г. протокол № 4.

Соискатель, **Цветков Дмитрий Сергеевич**, 1984 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему **«Термодинамика разупорядочения, электро- и массоперенос в перовскитоподобных оксидах $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2$)»** защитил в 2010 г. в диссертационном совете, созданном на базе Уральского государственного университета им. А.М. Горького,

работает в должности доцента кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

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», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор химических наук, доцент **Зуев Андрей Юрьевич**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт естественных наук и математики, кафедра физической и неорганической химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Гавричев Константин Сергеевич, доктор химических наук, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва), лаборатория термического анализа и калориметрии, заведующий;

Успенская Ирина Александровна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва), кафедра физической химии, профессор;

Хайкина Елена Григорьевна, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ), лаборатория оксидных систем, главный научный сотрудник,

дали положительные отзывы о диссертации.

Соискатель имеет 150 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 62 работы, из них 22 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях и входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS. Общий объем по теме диссертации 10,32 п.л. / 2,08 п.л. – авторский вклад

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Urusov I.V., Zuev A.Y. Thermodynamics of formation of double perovskites $GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M = Fe, Mn; X = 0, 0.2$) // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 519. – P. 12–15. (0.25 п.л./0.063п.л.) Scopus, WoS
2. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Zuev A.Y. Oxygen nonstoichiometry, crystal and defect structure of the double perovskite $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$ // *Solid State Ionics*. – 2012. – T. 218. – P. 13-17. (0.31 п.л./0.10п.л.) Scopus, WoS
3. Tsvetkova N.S., Zuev A.Y., Tsvetkov D.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 // Journal of Power Sources. – 2013. – Т. 243. – P. 403-408. (0.25 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
4. Zuev A.Y., Sereda V.V., Tsvetkov D.S. Oxygen Nonstoichiometry, Defect Structure, Thermal and Chemical Expansion of Pseudo-Cubic $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and Double Perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Т. 161. - №11. – P. F3032-F3038. (0.44 п.л./0.15п.л.) Scopus, WoS
 5. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshev D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ double perovskites // Dalton Transactions. – 2014. – Т. 43. – №31. – C. 11862-11866. (0.31 п.л./0.078п.л.) Scopus, WoS
 6. Tsvetkov D.S., Ananjev M.V., Eremin, V.A., Zuev, A., Kurumchin, E. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Dalton Transactions. – 2014. – Т. 43. – №42. – C. 15937-15943. (0.44 п.л./0.088п.л.) Scopus, WoS
 7. Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S., Argirusis, C., Sourkouni, G., Prünke, S., Norby, T. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells // Solid State Ionics. – 2015. – Т. 278. – C. 120-132. (0.81 п.л./0.10п.л.) Scopus, WoS
 8. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshev D.A., Zuev A.Y. Oxygen content, cobalt oxide exsolution and defect structure of the double perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Т. 4. – №5. – C. 1962-1969. (0.5 п.л./0.125п.л.) Scopus, WoS
 9. Ananyev M.V., Eremin V.A., Tsvetkov D.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S., Zuev A.Yu., Fetisov A.V., Kurumchin E.Kh. Oxygen isotope exchange and diffusion in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln=Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure // Solid State Ionics. – 2017. – Т. 304. – C. 96-106. (0.69 п.л./0.086п.л.) Scopus, WoS

10. Malyshkin D.A., Novikov A.Yu., Sereda V.V., Ivanov I.L., Tsvetkov D.S., Zuev A.Yu. In Situ and ex Situ Study of Cubic $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ to Double Perovskite $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ Transition and Formation of Domain Textured Phases with Fast Oxygen Exchange Capability // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Т. 57. – №19. – С. 12409-12416. (0.5 п.л./0.083п.л.) Scopus, WoS
11. Tsvetkov D.S., Ivanov I.L., Malyshkin D.A., Sednev A.L., Sereda V.V., Zuev A.Yu. Double perovskites $\text{REBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ (RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, Y; M=Fe, Mn) as energy-related materials: an overview // *Pure and Applied Chemistry*. – 2019. – Т. 91. – №6. – С. 923-940. (1.125 п.л./0.188п.л.) Scopus, WoS
12. Malyshkin D., Novikov A., Ivanov I., Sereda V., Tsvetkov D., Zuev A. The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Т. 845. – С. 156309. (0.44 п.л./0.073п.л.) Scopus, WoS

На автореферат поступили 3 положительных отзыва: от главного научного сотрудника лаборатории твердооксидных топливных элементов ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, д.х.н., старшего научного сотрудника **Курумчина Эдхема Хурьятбековича**, г. Екатеринбург; от ведущего научного сотрудника лаборатории синтеза и роста монокристаллов РЗМ соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, д.х.н. **Васильевой Инги Григорьевны**, г. Новосибирск; от ведущего научного сотрудника лаборатории оксидных систем ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, д.х.н., профессора **Красненко Татьяны Илларионовны**, г. Екатеринбург.

Отзывы содержат следующие критические замечания и вопросы: об отсутствии исследования двойных перовскитов с РЗЭ из конца ряда (Васильева И.Г., Красненко Т.И.), об исследовании замещения с перераспределением элементов по разным подрешеткам и исследовании обратимого фазового перехода, связанного с протяженными дефектами только на примере оксидов одного состава (Васильева И.Г.), об объяснении механизма гидратации двойных перовскитов путем образования $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Васильева И.Г.), о воспроизводимости

характеристик образцов, приготовленных различными методами (Красненко Т.И.), об устойчивости двойных перовскитов к химическому взаимодействию с цирконатами и цератами бария (Курумчин Э.Х.)

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью Гавричева К.С., Успенской И.А. и Хайкиной Е.Г. в области физической химии, в частности, в области изучения структурных особенностей и различных физико-химических свойств сложнооксидных соединений, фазовых равновесий, что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых научных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора **химических** наук соответствует п.9 Положения о присуждения ученых степеней в УрФУ и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований состава, реальной структуры и термодинамических свойств перовскитоподобных оксидов семейства $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ сформулированы положения, совокупность которых можно рассматривать как крупное научное достижение в области физической химии данного класса соединений, заключающееся в разработке физико-химических основ получения и эксплуатации функциональных материалов для электродов высокотемпературных топливных элементов.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- Получены новые данные о границах существования и физико-химических свойствах твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R - \text{Pr, Gd}$; $M - \text{Fe, Cu}$) и установлены функциональные зависимости параметров кристаллической решётки оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($R=\text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}$; $M=\text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0 - 1$) от количества допанта, содержания кислорода, температуры и $p\text{O}_2$, а также значения температур фазовых переходов в этих соединениях.

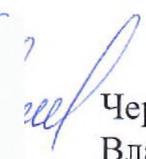
- Установлены функциональные зависимости содержания кислорода от температуры и pO_2 для сложных оксидов $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$; $M=Mn, Fe, Cu$; $x = 0 - 0.6$). На этой основе предложены и верифицированы теоретические модели дефектной структуры исследованных оксидов, и определены значения стандартных термодинамических параметров квазихимических реакций образования и взаимодействия точечных дефектов. Построены их зависимости от радиуса РЗЭ-катиона, природы и концентрации допанта;
- Определены функциональные зависимости относительных парциальных молярных энтальпии и энтропии кислорода в оксидах $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$; $M=Fe, Cu$; $x = 0 - 0.6$) от температуры и индекса δ ;
- Установлены границы областей (T и pO_2) существования кристаллических модификациями $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ с упорядоченной и разупорядоченной А-подрешёткой. Показано, что переход из неупорядоченной кубической фазы в упорядоченную со структурой двойного перовскита сопровождается большими диффузионными затруднениями и протекает через стадию образования кинетически стабилизированного промежуточного продукта с сильной доменной текстурой, обладающего высокой способностью к обратимому кислородному обмену с окружающей атмосферой уже при температурах в диапазоне 70-200°C;
- Получены новые данные по основным термодинамическим характеристикам (стандартная энтальпия и функция Гиббса образования, стандартная энтропия и изобарная теплоемкость) ряда двойных перовскитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ с $R - La, Pr, Nd, Gd$ в широком диапазоне температур и pO_2 ;
- Предложено эмпирическое уравнение, основанное на постоянстве в ряду двойных перовскитов стандартной энтропии образования при 298.15 К в расчете на один атом кислорода, для приближённой оценки стандартной энтропии кобальтитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ ($R = РЗЭ$) при 298.15 К;

- Предложена теоретическая модель для оценки энтропии перехода ромбической модификации $GdBaCo_2O_{5.52}$ в тетрагональную, основанная на учете изменения конфигурационной энтропии;
- Проведена термодинамическая оценка химической совместимости кобальтитов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ с компонентами рабочей атмосферы и с наиболее распространёнными кислород-ионными твёрдыми электролитами. Установлено, что изученные двойные перовскиты имеют невысокую стабильность при 700-1100 К – в температурном диапазоне потенциального использования в топливных элементах; электродные материалы на их основе наиболее перспективно применять в протон-проводящих твердооксидных топливных элементах с цирконатами и цератами бария в качестве электролитов, которые термодинамически устойчивы в контакте с $RBaCo_2O_{6-\delta}$. Выдвинуто предположение, что возможное химическое взаимодействие исследованных кобальтитов с парами воды может на начальном этапе способствовать реализации высоких электрохимических характеристик.

На заседании 03 июня 2021 г. диссертационный совет УрФУ 02.01.01 принял решение присудить Цветкову Д.С. ученую степень доктора **химических наук**.

При проведении открытого голосования диссертационный совет УрФУ в количестве 20 человек, из них в удаленном интерактивном режиме – 2 человека, из них 7 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – нет, воздержались – нет.

Председатель
диссертационного совета УрФУ 02.01.01


Черепанов
Владимир Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета УрФУ 02.01.01
03.06.2021


Кочетова
Надежда Александровна