

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Брюзгиной Анны Владимировны «Синтез и физико-химические свойства ферритов и кобальтитов иттрия и бария», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Соединения со структурой перовскита не случайно являются объектом особого внимания многих исследователей уже на протяжении многих лет. Причина состоит в том, что в рамках данной структуры возможно в широких пределах изменять катионный состав и стехиометрию соединений, и это позволяет получать материалы с самыми разнообразными функциональными характеристиками. Известно, что перовскитоподобные соединения различного состава обладают уникальными магнитными, термоэлектрическими, сенсорными, каталитическими и электрохимическими свойствами, но для создания материалов, которые могут быть использованы в реальных устройствах, необходима детальная информация об оптимальных методах их синтеза, о фазовых равновесиях в конкретных системах, термической и химической стабильности соединений, и о связи функциональных характеристик с особенностями структуры, содержанием кислорода, и катионным составом «А» и «В» подрешеток перовскита $ABO_{3\pm\delta}$. В связи с этим, тема диссертационной работы А.В. Брюзгиной, направленной на определение фазовых равновесий и установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой системы $Y_2O_3 - Fe_2O_3 - BaO - CoO$, является несомненно **актуальной**. Работа была поддержана грантами РФФИ (№ 18-33-01283мол_а) и РНФ (№ 18-73-00030), а также Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (№ СП-3689.2019.1), что также подтверждает ее актуальность. Выбор кобальтитов и ферритов иттрия и бария в качестве объектов исследования представляется достаточно обоснованным.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 179 наименований и изложена на 145 страницах, работа содержит 42 таблицы, 105 рисунков. Во введении дано обоснование актуальности исследования, сформулированы цель и задачи работы, обоснованы научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и о публикациях по теме диссертации. В *первой главе* приведены результаты анализа литературных данных по теме диссертационного исследования. На основе проведенного анализа во *второй главе* сформулированы задачи исследования. В *третьей главе* описаны синтез образцов систем $\frac{1}{2}Y_2O_3 - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$ и $\frac{1}{2}Y_2O_3 - BaO - \frac{1}{2}Fe_2O_3 - CoO$, а также методы их

исследования. Полученные результаты и их обсуждение подробно изложены в *четвертой и пятой главах*. Выводы к работе приведены в *Заключении*.

В работе получен ряд **новых научных результатов**. К ним можно отнести

- определение фазовых равновесий в квазитройной системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO, на основании которых построена изобарно-изотермическая диаграмма состояний.
- Результаты взаимодополняющих исследований структуры, кислородной нестехиометрии, термодинамической стабильности, термического расширения, электрофизических свойств соединений и твердых растворов в системах $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO и $\frac{1}{2}Y_2O_3$ -BaO- $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO.
- Полученные данные о химической совместимости $YFe_{1-x}Co_xO_3$, $Y_2Ba_3Fe_{5-n}Co_nO_{13+\delta}$, $Y_{1.2}Ba_{1.8}(Fe_{1-n}Co_n)_3O_{8+\delta}$ с материалами электролитов $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_2$

В работе получен и проанализирован большой экспериментальный материал. Достаточно указать на то, что были синтезированы и аттестованы около двухсот образцов. Сопоставление их составов, структур и свойств проведено на достойном уровне. Полученные зависимости являются **теоретически значимыми** и могут служить справочным материалом при изучении родственных и более сложных систем.

Результаты исследования химической совместимости исследуемых материалов с электролитами имеют **практическую ценность**, поскольку могут быть использованы для оценки их возможного применения в различных электрохимических устройствах. Построенные изобарно-изотермические диаграммы состояния системы $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO могут быть использованы при выборе конкретного химического состава и условий синтеза конкретных составов, например, при создании электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, и др.

В работе для изучения структуры и термического поведения материалов использованы рентгеновский структурный анализ при различных температурах, просвечивающая электронная микроскопия, дилатометрия, термогравиметрия. Проведены измерения электрофизических свойств. Квалифицированное использование комплекса современных методов исследования, дополняющих друг друга обеспечило **достоверность** полученных результатов.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science и более 15 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

По диссертации имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Из методической части следует, что при синтезе образцов железо и кобальт использовались как в виде металлов, так и в виде соединений. Для чего это делалось и как это отразилось на полученных продуктах?
2. В работе не объясняется, с какой целью для обработки некоторых рентгеновских данных использованы два метода: Ле-Бейла и Ритвелда, например рисунки 4.58 (а) и 4.58 (б).
3. В литературном обзоре довольно подробно обсуждается тот факт, что небольшой по размеру ион иттрия может замещать железо в феррите, стабилизируя кубическую перовскитную структуру, однако при анализе экспериментальных данных такая возможность игнорируется. Почему?
4. В разделе 4.3, где рассматривается диаграмма состояния системы $YFeO_3 - YCoO_3$ на воздухе, в качестве причины аномального поведения параметров искажения назван переход части ионов Co^{3+} в высокоспиновое состояние. Каким образом этот процесс может привести к появлению целого ряда максимумов и минимумов на температурных зависимостях. Вероятно, следовало бы определить доверительные интервалы значений для указанных параметров.
5. Какой смысл при обозначении рассматриваемых систем, например $\frac{1}{2} Y_2O_3 - \frac{1}{2} Fe_2O_3 - CoO$, имеет коэффициент $\frac{1}{2}$?
6. На Рис. 4.17 приведены параметры решетки $YFeO_3$, закаленного от 1173 К и 1373 К, а также медленного охлажденного от 1373 К. Они существенно различаются, однако этот факт в диссертации не обсуждается.
7. На рисунке 4.27 представлена изотермическая зависимость электропроводности $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_3$ от парциального давления кислорода. Вызывает сомнение утверждение о том, что в точке, соответствующей $lg(P_{O_2}) = -3.9$, происходит заметное уменьшение наклона зависимости. Зависимость является, по-видимому, экспоненциальной, а значит гладкой, и в указанной точке перегиба нет. Перегиб хорошо виден при $lg(P_{O_2}) \approx -2$.
8. Нелинейная зависимость относительного линейного расширения $YFe_{1-x}Co_xO_3$ от температуры описана полиномом 5-ей степени. Почему?

9. При оформлении работы допущены опечатки, например, в седьмом выводе их две. Есть неудачные выражения, такие как «узкая ширина» (стр. 128), наислораживание (стр. 89), дефицит по содержанию бария (стр.98), спонтанные напряжения решетки (стр. 67), перовскитовая структура (стр. 16), радиус высокоспинового состояния (стр. 70) и т. д. На Рис. 4.18 (а) не показана координация ионов иттрия, хотя в тексте дается на это ссылка, есть ошибочные ссылки на рисунки, например на стр. 73. Неоправданным представляется различное обозначение составов фаз, например, в Табл.4.17.

Высказанные замечания не являются принципиальными, а вопросы носят уточняющий характер. Они не снижают общего хорошего впечатления от работы. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, автореферат правильно отражает содержание диссертации. Считаю, что диссертационная работа «Синтез и физико-химические свойства ферритов и кобальтитов иттрия и бария» представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности и важности решаемых задач, достоверности полученных результатов и обоснованности и значимости сделанных выводов в полной мере удовлетворяет пункту 9 Положения о присуждении ученых степеней в УРФУ, а ее автор, Анна Владимировна Брюзгина, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Главный научный сотрудник лаборатории квантовой

химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Института химии твердого тела УрО РАН,

д.х.н., с.н.с.

Дина Георгиевна Келлерман

05.06.2023

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

kellerman@ihim.uran.ru

Подпись Д.Г. Келлерман

Ученый секретарь ИХТ



Богданова Е.А.

05.06.2023