

ОТЗЫВ

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

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, содержащие в узлах А РЗЭ или ЩЗЭ, в узлах В – 3d-металл (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) являются перспективными материалами для разнообразных практических применений, таких как использование в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов дожигания выхлопных газов, пигментов и прочее. Особый интерес для исследователей представляют материалы на основе кобальтитов и ферритов иттрия и бария. Одновременное присутствие большого по размеру бария и существенно меньшего по радиусу иттрия приводит к формированию ряда упорядоченных слоистых фаз, проявляющих разнообразные функциональные свойства. Однако, имеющиеся в литературе сведения о методах синтеза, кристаллической структуре и физико-химических свойствах слоистых оксидов на основе иттрия и бария недостаточны. Также имеется дефицит данных о фазовых равновесиях и пределах термодинамической стабильности оксидов в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO, практически отсутствует информация о слоистых перовскитах за исключением $YBaCo_2O_{5+\delta}$. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы А.В. Брюзгиной не вызывает сомнений. Работа была поддержана грантами научных фондов и стипендией Президента РФ, что также подтверждает ее актуальность.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал диссертации изложен на 145 страницах, работа содержит 42 таблицы, 105 рисунков, список литературы состоит из 179 наименований. Структура работы включает в себя введение, пять глав, и заключение.

Во введении автор обосновывает актуальность выбранной темы работы, формулирует цели и задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна выполненной работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены методы и методология проведенного исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* проведен анализ имеющихся в литературе данных по фазовым равновесиям, условиям получения, кристаллическим структурам, областям гомогенности и физико-химическим свойствам сложных оксидов, образующихся в системе $\frac{1}{2}Y_2O_3$ - $\frac{1}{2}Fe_2O_3$ -CoO. Приведены известные сведения об условиях получения, областях гомогенности, кристаллической структуре, физико-химических свойствах сложных

оксидов состава MeFeO_3 ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Ba}$), $\text{MeFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Ba}$); YBaR_2O_5 ($\text{R} = \text{Co}, \text{Fe}$); $\text{YBa}_2\text{R}_3\text{O}_8$ ($\text{R} = \text{Co}, \text{Fe}$); $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{R}_5\text{O}_{13}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}$, $\text{R} = \text{Co}, \text{Fe}$).

Во *второй главе* на основе проведенного анализа литературы конкретизированы задачи исследования, поставленные перед настоящей работой.

В *третьей главе* диссертационной работы описаны методы синтеза, аттестации и исследования оксидных соединений. Стоит отметить, что для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы апробированные методы определения фазового состава, структуры и свойств на современном оборудовании: рентгенофазовый анализ, высокотемпературный рентгеноструктурный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, включая методы электронной дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрия, окислительно-восстановительное титрование, дилатометрия. Обработка полученных результатов проведена на основе общепринятых, апробированных методов интерпретации данных с использованием общепризнанных программных пакетов. В связи с этим **обоснованность** и **достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

Четвертая и пятая главы посвящены детальному представлению полученных результатов и их обсуждению. В работе получены следующие **новые результаты**, имеющие существенную **научную значимость**: впервые систематически исследованы фазовые равновесия и построена изобарно-изотермическая диаграмма состояния квазитройной системы $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ - CoO при 1373 К на воздухе, а также определена граница термодинамической стабильности твёрдого раствора $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ от температуры на воздухе. Впервые получены и кристаллографически охарактеризованы не описанные ранее твердые растворы $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$ ($1.9 < u < 2.1$) и $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ ($0.34 \leq n \leq 0.36$) и методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что они относятся к упорядоченным слоистым структурам типа $a_p \times a_p \times 5a_p$ и $a_p \times a_p \times 3a_p$, соответственно. Впервые получены температурные зависимости содержания кислорода в $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.35, 0.45$), $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$ ($1.9 \leq u \leq 2.1$), $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ ($0.34 \leq n \leq 0.36$) на воздухе. Для твердых растворов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$, $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) в широком интервале температур на воздухе, а также получены температурные зависимости проводимости и коэффициентов термо-ЭДС. Впервые исследована термическая и химическая совместимость $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$, $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$ с материалами электролитов $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$.

В заключении автор приводит выводы по результатам проделанной работы, а также формулирует перспективы дальнейшей работы в данном научном направлении.

Полученные результаты определяют перспективу их **практического использования**. Так, построенные изобарно-изотермические диаграммы состояния системы $\frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ - CoO являются фундаментальным справочным материалом и могут быть использованы при анализе других возможных сечений и более сложных систем. Полученные результаты могут быть использованы при выборе конкретного химического состава и условий синтеза сложных оксидов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}(\text{Fe}_{1-n}\text{Co}_n)_3\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-u}\text{Co}_u\text{O}_{13+\delta}$.

При прочтении текста диссертации и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания**:

- 1) Чем обусловлен выбор температуры 1100 °С для исследований фазовых равновесий?
- 2) Учитывая, что, согласно данным термогравиметрического анализа, оксиды YFeO_3 и $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.35, 0.45$) являются практически стехиометричными по кислороду на воздухе во всем исследованном температурном интервале, насколько перспективно рассматривать их возможное практическое применение в качестве катодных материалов для твердооксидных электрохимических устройств?
- 3) С чем связано присутствие максимума на зависимости коэффициента Зеебека от температуры для $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$ (рис. 4.34)?
- 4) Чем обусловлен выбор состава $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_3$ для исследования электротранспортных свойств?
- 5) В разделе 5.5.2 приводится сравнение коэффициентов термического линейного расширения для оксидов $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Fe}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{8+\delta}$ и $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{2.9}\text{Co}_{2.1}\text{O}_{13+\delta}$, рассчитанных из данных дилатометрии и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа. Как рассчитывался КТЛР из рентгеноструктурных данных?

Указанные вопросы не являются существенными и не снижают общего положительного впечатления, которое производит диссертация.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 6 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах Scopus и/или Web of Science и в более чем в 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

В целом работа представляет собой систематическое исследование, хорошо структурирована и ясно изложена. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертационной работы. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

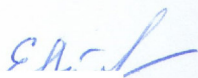
На основании всего вышеизложенного считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Синтез и физико-химические свойства ферритов и кобальтитов иттрия и бария» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям

на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а автор диссертации, Брюзгина Анна Владимировна, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук,

старший научный сотрудник
лаборатории кинетики

кандидат химических наук



Антонова Екатерина Павловна
15 июня 2023г.

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
antonova_ek@list.ru
+7 (343) 362-33-94

Подпись Е.П. Антоновой удостоверяю:
ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, к.х.н.



Кодинцева А.О.
15 июня 2023г.