

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Седнева-Луговца Антона Леонидовича «Термодинамическая устойчивость и физико-химические свойства двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ », представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита являются чрезвычайно востребованными в наши дни благодаря уникальному сочетанию электрических, магнитных и каталитических свойств, варьируемых в широком диапазоне с помощью целенаправленного допирования, что обуславливает практическое применение этих соединений в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и кислород-проводящих мембран. Однако одним из существенных препятствий на пути применения двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где R – редкоземельный элемент) является, как правило, высокий коэффициент термического расширения их кристаллической решетки. В связи с этим выгодно выделяются оксиды $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, обладающие значениями коэффициента термического расширения, сравнимыми с таковыми для применяемых твердых электролитов, и высоким значением общей электропроводности, что делает их перспективными для применения в качестве катодов ТОТЭ. Тем не менее, к настоящему моменту данные сложные оксиды $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) изучены недостаточно, особенно в области высоких температур, а имеющаяся в литературе соответствующая информация чрезвычайно противоречива.

Рецензируемая работа, посвященная установлению взаимосвязи физико-химических свойств $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = Y, Ho) с их дефектной структурой, а также определению термодинамических свойств и границ термодинамической стабильности этих соединений, в этой связи является **актуальной** как с научной, так и с практической точки зрения.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 108 страницах, работа содержит 14 таблиц, 56 рисунков, список литературы – 116 наименований.

Во введении показана актуальность выбранной темы, описана степень ее разработанности, и на этой основе сформулирована цель и определены задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна выполненной работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены методы и обоснована методология исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен подробный анализ литературных данных по теме исследования. Рассмотрены тенденции в изменении физико-химических свойств двойных перовскитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в ряду редкоземельных элементов с уменьшением их радиуса; систематизированы и проанализированы литературные данные по кристаллической структуре, термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии и электропроводности Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов. Подчеркнут противоречивый характер имеющихся литературных данных, а также отмечено отсутствие систематических исследований, посвященных термодинамической устойчивости соединений $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$) и их термодинамическим свойствам. Обзор литературных данных изложен последовательно и логично.

Во второй главе на основе анализа имеющихся литературных данных автором обосновано и четко сформулированы цели и задачи научного исследования.

Третья глава диссертации посвящена описанию экспериментальных методов исследования. Автором использованы современные методы синтеза сложных оксидов, исследования кристаллической структуры, физико-химических и термодинамических свойств изучаемых соединений, имплементация которых соответствует мировому уровню. Обоснованность выбранного комплекса методов исследования не вызывает сомнений, а самосогласованность полученных в результате данных подтверждает их достоверность.

Четвертая глава посвящена результатам оригинальных исследований: процесса синтеза $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$), интервалов устойчивости, зависимости электропроводности и кислородной нестехиометрии данных сложных оксидов от температуры и парциального давления кислорода. Помимо этого, обсуждаются: предложенные модели дефектообразования в кобальтитах иттрия-бария и гольмия-бария, построенные зависимости парциальной мольной энтальпии кислорода в данных соединениях, и анализируются: результаты измерения энтальпийных инкрементов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и рассчитанная средняя энтальпия окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ при комнатной температуре.

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

1. Впервые проведено систематическое исследование процесса синтеза двойных перовскитов $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и выявлены оптимальные условия его проведения.
2. Впервые определены границы термодинамической устойчивости двойных перовскитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($R = \text{Y}, \text{Ho}$) и установлены реакции их разложения на границах устойчивости.

3. Впервые получены достоверные данные по зависимости кислородной нестехиометрии и электропроводности изучаемых двойных перовскитов в области их термодинамической стабильности от температуры и pO_2 .
4. Впервые выполнен систематический модельный анализ дефектной структуры оксидных фаз $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ и $YBaCo_2O_{6-\delta}$, определены термодинамические параметры соответствующих реакций образования дефектов.

Стоит отметить, что использование нескольких независимых методов, согласованность экспериментальных данных и модельных уравнений, а также комплексный подход в исследовании кобальтитов гольмия-бария и иттрия-бария позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Полученные в работе **новые оригинальные результаты** в области физической химии оксидных соединений определяют перспективу их **практического использования**, так как полученная информация расширяет представление о взаимосвязи химического состава, структуры и свойств вещества и является фундаментальной основой химического дизайна многофункциональных материалов.

В ходе рассмотрения диссертации Седнева-Луговца Антона Леонидовича возникли следующие вопросы и замечания:

1. На какие практически важные характеристики исследованных двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ влияют определенные для них значения энтальпии окисления и парциальной мольной энтальпии кислорода? Как соотносятся эти значения с таковыми для двойных перовскитов, содержащие другие РЗЭ?

2. В разделах 4.3 и 4.4 показано, что соединения $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ устойчивы только при температурах выше $850\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе и ниже этой температуры могут быть получены только в метастабильном состоянии. Однако ряд измерений (термогравиметрия, окислительно-восстановительное титрование) были проведены именно при низких температурах. Могут ли результаты таких измерений, полученные для метастабильных соединений, быть релевантными для этих соединений в стабильном состоянии?

3. В диссертации изучен очень подробно процесс синтеза только двойного перовскита $YBaCo_2O_{6-\delta}$, но сделан вывод о том, что установленные закономерности справедливы и для гольмий-содержащего аналога. Насколько корректна такая экстраполяция и что можно сказать о механизме синтеза других представителей ряда $RBaCo_2O_{6-\delta}$?

4. В работе неоднократно используется термин «инкремент энтальпии», насколько этот термин применим с точки зрения норм русского языка?

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. Диссертация Седнева-Луговца А.Л. является **завершенным научным трудом**, выполненным автором на **высоком научном уровне** в области физической химии сложных оксидов. В работе представлены результаты, позволяющие квалифицировать их как существенный вклад в решение одной из актуальных проблем физической химии. Результаты, полученные автором могут быть использованы как в фундаментальных разработках, так и в материаловедческой практике. По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, **автореферат отражает основные идеи, результаты и выводы диссертационной работы**. Полученные результаты позволили решить поставленные задачи и достичь заявленной цели исследования, тема диссертации соотнесена с рубрикой научной специальности.

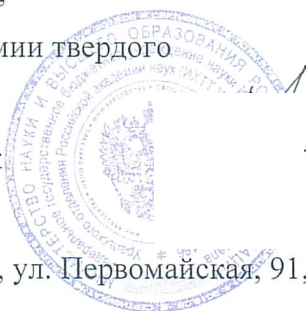
Диссертационная работа «Термодинамическая устойчивость и физико-химические свойства двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ » соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия, а также всем требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Седнев-Луговец Антон Леонидович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,

Директор Института химии твердого

тела УрО РАН,

доктор химических наук



Кузнецов Михаил Владимирович

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,

e-mail:kuznetsov@ihim.uran.ru

тел: +7(343) 374-52-19

«6» 10 2020

Подпись М.В. Кузнецова заверяю:

Ученый секретарь Института химии

твердого тела УрО РАН,

кандидат химических наук

Е.А. Богданова

«6» 10 2020