

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.

Диссертационная работа Антона Леонидовича Седнева-Луговца посвящена установлению границ термодинамической стабильности и исследованию физико-химических свойств соединений $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) во взаимосвязи с их дефектной структурой.

Актуальность исследования двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) обусловлена возможностью их применения в различных электрохимических устройствах, например, в качестве электродов твердооксидных топливных элементов и кислородпроницаемых мембран. Кобальтиты иттрий- и гольмий-бария обладают малым коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту термического расширения распространённых электролитных материалов, что в лучшую сторону выделяет эти соединения в ряду их аналогов, содержащих редкоземельные элементы с большим ионным радиусом. Однако на настоящий момент кобальтиты иттрия- и гольмия-бария изучены недостаточно, а имеющаяся в литературе релевантная информация противоречива. Очевидно, что без достоверных данных по фазовой устойчивости и взаимосвязи между кристаллической и дефектной структурой, составом и физико-химическими свойствами кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) невозможно успешное применение этих материалов в различных электрохимических устройствах. Представленная к рассмотрению диссертационная работа А.Л. Седнева-Луговца «Термодинамическая устойчивость и физико-химические свойства двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ » в существенной степени устраняет отмеченный пробел и, в связи с этим, безусловно является **актуальной**.

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 наименования. В диссертации обоснована актуальность тематики, формулируются основные цели и задачи работы. Отмечены научная новизна и практическая ценность результатов, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и описана структура диссертации.

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

1. Впервые определены температурные границы термодинамической устойчивости двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и установлены реакции разложения этих соединений.
2. Впервые получены достоверные данные по зависимости кислородной нестехиометрии и электропроводности изучаемых двойных перовскитов в области их термодинамической стабильности от температуры и парциального давления кислорода.
3. Впервые выполнен систематический модельный анализ дефектности структуры оксидных фаз $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, определены термодинамические параметры соответствующих реакций образования дефектов.

Комплексный подход, использование разнообразных независимых методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**. Результаты определения интервалов термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии соединения $\text{Ho}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Y}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ являются фундаментальным справочным материалом и представляют несомненную **практическую значимость** диссертации. Данные о взаимосвязи дефектной структуры, электротранспортных и термодинамических свойств кобальтитов гольмия-бария и иттрия-бария, полученные в работе, являются ключевыми для создания эффективных катодов твердооксидных топливных элементов.

По материалам представленной к защите диссертации было опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, и 7 тезисов докладов на конференциях международного уровня, что, несомненно, свидетельствует о достаточной апробации диссертационного материала.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, описана степень ее разработанности; на основании сформулированных положений определены цели и задачи диссертационного исследования. Описана научная новизна результатов выполненной работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены методы и методология проведенного исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе описаны тенденции в изменении физико-химических свойств в ряду двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при уменьшении ионного радиуса редкоземельного элемента R; систематизированы литературные данные по кристаллической структуре, термодинамической устойчивости, кислородной нестехиометрии и электропроводности Y- и Ho-содержащих двойных перовскитов. Подчеркивается противоречивый характер имеющихся литературных данных, а также отсутствие систематических исследований термодинамической устойчивости соединений $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$) и их термодинамических свойств.

Во второй главе на основе критического анализа имеющихся литературных данных сформулирована цель работы и обозначены конкретные задачи для ее достижения.

В третьей главе рассмотрен метод получения образцов и изложен способ изучения процесса их синтеза. Описаны экспериментальные методы исследования кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов. Автор убедительно продемонстрировал, что в работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования, обоснованность применения которых не вызывает сомнений и подтверждает достоверность полученных данных.

В четвертой главе представлены и проанализированы результаты изучения процесса синтеза $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, сделан вывод о критической роли RCoO_3 в процессе синтеза двойных перовскитов, содержащих ион редкоземельного элемента малого радиуса. Описаны результаты двух независимых определений температурных интервалов устойчивости кобальтитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$), а также установления реакций разложения данных соединений на границах их термодинамической стабильности. Проанализированы результаты исследования электропроводности и кислородной нестехиометрии кобальтитов иттрия-бария и гольмия-бария. На основе полученных результатов предложены модели дефектообразования в кристаллических решетках данных соединений. Приведены и обсуждены результаты измерения энтальпийных инкрементов для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, рассчитана средняя энтальпия окисления $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,0}$ при комнатной температуре, построены зависимости парциальной мольной энтальпии кислорода в соединениях $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Таким образом, в рассматриваемой диссертационной работе получен значительный объем экспериментальных и теоретических данных о термодинамической стабильности и термодинамических свойствах двойных перовскитов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и установлена взаимосвязь физико-химических свойств с дефектной структурой данных соединений в интервале их термодинамической устойчивости.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертационным исследованием возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Не в полной мере раскрыты погрешности измерений в описании применяемых методов экспериментальных исследований.
2. Имеются недочеты в изложении материала: не все пояснения на рисунках читаются одинаково хорошо из-за недостаточного размера иллюстраций, встречаются отдельные случаи неудачного использования научных терминов.

Высказанные замечание не носят принципиального характера и не снижают общего положительного впечатления от материала диссертации. Выполненная работа представляет собой завершённое научное исследование по актуальной тематике, полученные

экспериментальные результаты достоверны, обладают научной новизной и практической значимостью. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

По объему, актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа «Термодинамическая устойчивость и физико-химические свойства двойных перовскитов $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и $HoBaCo_2O_{6-\delta}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, отвечает требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Антон Леонидович Седнев-Луговец, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник лаборатории
физической химии металлургических расплавов
Института металлургии УрО РАН,
кандидат химических наук

Андрей Семенович
Быков

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101,
e-mail: a.s.bykov54@mail.ru
тел: +7 (343) 232-90-76

«2» 10 2020 г.

Подпись А.С. Быковы заверяю:

Ученый секретарь
Института металлургии УрО РАН
кандидат химических наук

А.В. Долматов

«2» сентября 2020 г.

