

ОТЗЫВ
официального оппонента о диссертационной работе
Цветкова Дмитрия Сергеевича
«Кристаллическая структура, термодинамика образования и
разупорядочения сложных оксидов
 $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($R = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho$; $M = Mn, Fe, Cu$)
со структурой двойного перовскита»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

Диссертационная работа Цветкова Д.С. посвящена комплексному изучению структуры и свойств сложных оксидов, содержащих барий, кобальт, марганец, железо, медь и РЗЭ (иттрий, лантан, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний и голмий).

Актуальность работы определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью совершенствования экспериментальных и расчетно-теоретических методов их изучения. Как известно, перовскитоподобные оксиды обладают целым спектром функциональных свойств, интересных с точки зрения фундаментальной науки и полезных для практики. Двойные перовскиты, содержащие железо, марганец, кобальт и РЗЭ, являются основой различных материалов, применяемых в электрохимических устройствах (топливных элементах, электрохимических мембранах, электролизерах), каталитических процессах и т.п. Несмотря на интенсивные исследования, проводимые в России и за рубежом в последние десятилетия, многие фундаментальные проблемы физической химии этих оксидов остаются малоизученными. Это в полной мере относится и к проблеме термодинамики дефектного состояния этих оксидов, хотя общеизвестно, что именно природа и концентрация атомных и электронных дефектов являются определяющими при формировании целевых электротранспортных свойств таких материалов и оценке возможности их использования в различных устройствах преобразования энергии. Отсутствие сведений о термодинамических функциях сложных оксидов делает невозможным априорный прогноз фазовой и химической устойчивости материалов, создаваемых на их основе, а недостаточность информации о составе, структуре и свойствах твердых растворов затрудняет целенаправленный поиск новых композиций с заданным набором свойств.

С учетом этого, можно сделать вывод, что для успешного решения вопросов, связанных с получением и эксплуатацией материалов на основе двойных перовскитов, содержащих барий, кобальт, марганец, железо, медь и РЗЭ, необходимы достоверные экспериментальные данные, на основании которых могут быть построены физико-химические модели фаз, адекватно описывающие структурные, термодинамические и электрофизические свойства перовскитных фаз в системах, образованных оксидами этих элементов.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка основных публикаций автора по теме диссертации, списка цитированной литературы и приложения. Она изложена на 230 страницах машинописного текста, включает 16 таблиц и 82 рисунка. В списке литературы 164-е ссылки на работы российских и

зарубежных авторов; более 80 % из них – ссылки на работы, вышедшие после 2000 года, что также свидетельствует об актуальности и востребованности тематики исследования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, приведены основные методы исследования, сформулирована научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации.

Несколько нетрадиционным является последующее изложение материала, когда классический обзор литературы отсутствует, а вся соответствующая информация представлена в соответствующих разделах перед обсуждением полученных результатов.

Первая глава «Исходные материалы и методы исследования» состоит из 6-и разделов, в каждом из которых дано описание отдельных частей проведенных экспериментальных исследований. Сжато, но вполне информативно, описаны синтез и характеристика образцов с помощью РФА, РСА, а также методов определения содержания кислорода в твердых растворах. Отдельно представлены термохимические и электрохимические методы, использованные при проведении исследований.

При выполнении диссертационной работы использован спектр различных экспериментальных методов – рентгенофазовый анализ при различных температурных режимах съемки, просвечивающая электронная микроскопия, адиабатическая вакуумная, релаксационная и дифференциальная сканирующая калориметрии, а также калориметрия сброса (drop-), дилатометрия, импедансная спектроскопия, кулонометрическое титрование и термогравиметрический анализ, окислительно-восстановительное титрование и прямое восстановление оксидов в потоке водорода. Некоторые измерения можно отнести к классу уникальных, когда, например, изучались структуры твердых фаз в широком диапазоне температур и атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода.

Такой широкий спектр использованных экспериментальных методов, несомненно, свидетельствует о высоком уровне надежности полученной физико-химической информации, а оценка свойств с использованием независимых методов обеспечивает достоверность приведенных в работе численных характеристик. В качестве примера таких взаимодополняющих измерений можно привести определение содержания кислорода методами кулонометрического титрования, термогравиметрии и окислительно-восстановительного титрования.

Вторая глава посвящена рассмотрению кристаллических структур двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$). Начинается глава с краткого обзора литературы, после чего обсуждаются результаты структурных исследований перовскитов при варьировании температуры и содержания кислорода. Отдельное внимание автор уделяет вопросу возможности получения твёрдых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{La}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и изучению обратимого перехода между упорядоченной по А-подрешётке и разупорядоченной модификациями $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

На основании анализа литературных данных сделан вывод, что кристаллическая структура двойных перовскитов исследована только на воздухе при комнатной температуре,

что и послужило поводом для систематического изучения структур $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в широком интервале температур и давлений кислорода. Помимо собственно новых данных о структурных параметрах изучаемых соединений, выявлена интересная закономерность, что изменение параметров ячеек с составом сложного оксида определяется теми же факторами, что и в случае недопированных соединений, а именно, разницей радиусов матричного катиона и катиона-допанта и химическим расширением вследствие изменения содержания кислорода.

Вопрос, который закономерно возникает при знакомстве с материалом 2-й главы, связан с отсутствием результатов структурных измерений марганец-допированных фаз: могут ли закономерности, обнаруженные при изучении структур перовскитов, содержащих медь и железо, быть распространены на соединения с марганцем, или же эти системы должны быть предметом отдельного исследования?

В третьей главе « $p\text{O}_2-T-\delta$ -диаграммы и равновесие дефектов в двойных перовскитах» представлены результаты изучения содержания кислорода в твердых растворах и дефектной структуры двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$) в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

На основе анализа литературных данных сделан вывод о фрагментарности и, в ряде случаев, противоречивости имеющейся информации о зависимости $\delta(T, p\text{O}_2)$ для незамещенных и замещенных двойных перовскитов. Сведения о дефектной структуре соединений этого класса на момент начала исследований Цветкова Д.С. практически отсутствовали.

Одним из основных результатов диссертационной работы, представленной в 3-й главе, следует считать квазихимическую модель дефектной структуры, предложенную для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и впоследствии несколько модифицированную. Данная модель (и различные ее модификации) позволяет описать равновесие точечных дефектов в двойных перовскитах и адекватно воспроизвести $T - p\text{O}_2 - \delta$ -диаграммы замещенных и незамещенных кобальтитов. С помощью этой модели автор диссертации смог предложить интерпретацию ряда закономерностей, присущих двойным перовскитам, обнаруженных как в работах соискателя, так и других исследователей.

Четвертая глава «Термодинамические свойства кобальтитов со структурой двойного перовскита» обобщает результаты исследований перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) с использованием классических термохимических методов – адиабатической вакуумной калориметрии и калориметрии растворения, а также калориметрии сброса.

На основании анализа литературных данных делается вывод о практически полном отсутствии термодинамических свойств перовскитоподобных фаз, за исключением простейших представителей этого семейства соединений – LaMO_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$). С учетом этого все численные характеристики сложных перовскитов, полученные в работе, являются новыми.

Стандартные энталпии образования при 298.15 К двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) с различным содержанием кислорода определяли методом калориметрии растворения в соляной кислоте с добавками гидразина или иодида калия. К сожалению, протоколы термохимических опытов в диссертации описаны крайне сжато, поэтому детали из-

мерений и обработки данных приходится смотреть в оригинальных работах автора. Но полученные данные очень важны для построения полноценных термодинамических моделей перовскитоподобных систем и расчетов равновесий, интересующих материаловедов.

Весьма интересным и полезным для последующего использования представляется способ оценки стандартных энтропий двойных перовскитов при 298.15 К. К сожалению, автор не сравнивает качество прогноза с другими существующими методами оценки стандартных энтропий смешанных оксидов, что могло бы выгодно подчеркнуть значимость полученного результата.

С методической точки обращает на себя внимание подход, использованный при интерпретации результатов измерений приращения энталпии. Это общая проблема, возникающая при измерении высокотемпературных свойств твердых растворов, изменяющих свой состав в процессе опытов. Наличие квазихимической модели для сложных перовскитов позволило автору диссертации корректно разделить вклады различных процессов в суммарный тепловой эффект; предложенный подход можно рекомендовать при обработке результатов drop-калориметрии и для других фаз переменного состава.

В заключительном разделе 4-й главы автор иллюстрирует возможность применения полученных им термодинамических моделей для оценки совместимости электродных материалов на основе двойных перовскитов $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ с компонентами газовой атмосферы и с оксидными твёрдыми электролитами. Этот материал является логичным и красивым завершением работы, так как наглядно показывает кратчайший путь от фундаментальных физико-химических характеристик веществ к решению реальных проблем материаловедения.

В **Заключении** обобщены основные (наиболее важные) результаты работы и сформулированы дальнейшие возможные направления развития диссертационного исследования.

Научная и практическая значимость. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть большой объем проведенных экспериментальных исследований, среди которых наиболее значимыми и новыми представляются результаты исследований:

- кристаллической структуры двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Y}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$) в зависимости от природы и концентрации допанта в А- и В-подрешётках в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода (298 – 1273 К и 10^{-3} - 0.21 атм);
- границ областей гомогенности твёрдых растворов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Gd}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}$);
- диаграмм «температура – парциальное давление кислорода – состав твердого раствора $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}; x = 0 – 1$)»;
- термодинамических свойств фаз с общей формулой $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (теплоемкости в интервале от 6-350 К для $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$, стандартных энталпий образования фаз с $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ при 298.15 К и высокотемпературной составляющей энталпии $H^\circ_{1273} - H^\circ_{298}$ для $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$).

Полученные экспериментальные данные совместно с представленными в литературе

позволили провести *физико-химическое моделирование* изучаемых объектов, в итоге чего получены следующие *наиболее значимые новые результаты*:

- предложена модель дефектной структуры $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$), позволяющая адекватно описать изменение кислородной нестехиометрии с температурой и парциальным давлением кислорода;

- определены термодинамические параметры квазихимических реакций в ряду двойных перовскитов, которые позволили установить эмпирические закономерности в изменении термодинамических параметров таких реакций, необходимые для оценки параметров процессов в тех случаях, когда соответствующие экспериментальные данные недоступны;

- предложены корреляционные зависимости для оценки неизученных термодинамических свойств фаз $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (как для различных РЗЭ, так и для выбранного РЗЭ при варьировании содержания кислорода).

Совокупность полученных экспериментальных и расчетно-теоретических результатов позволила сформулировать ряд практически значимых выводов о свойствах материалов на основе двойных перовскитов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$), что дает основание рассматривать диссертационную работу Цветкова Д.С. как методологическую основу разработки физико-химических принципов получения и эксплуатации функциональных материалов для электродов высокотемпературных топливных элементов.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных данных для определения оптимальных условий получения и использования перовскитоподобных кобальтидов в качестве новых катодных, каталитических и мембранных материалов. Результаты работы могут быть использованы в образовательном процессе при подготовке химиков и материаловедов.

Комплексный подход к проведению измерений и обработке результатов определяют *достоверность полученных результатов и обоснованность выводов*, сделанных на их основе.

Диссертация написана четко, довольно лаконично и логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают следующие **вопросы и замечания**:

1. желательно пояснить, почему для реакции (3.13), в которой нет иных реагентов, кроме различных форм кобальта, в табл. 3.1 для разных РЗЭ приводятся различающиеся значения стандартной энталпии этой реакции. Возможно, имело смысл усреднить значение $\Delta_f H^\circ_{(3.13)}$ и использовать его как фиксированный параметр при последующем моделировании?
2. не очень ясен смысл фразы на стр.106 «энтропии квазихимических реакций определяются главным образом изменением колебательной составляющей. Последняя в реакции диспропорционирования кобальта не должна существенно изменяться ввиду отсутствия газообразных участников и постоянства координационного окружения катионов кобальта». Наличие газообразных реагентов обычно сказыва-

ется на поступательном вкладе в термодинамические функции реакции, поэтому желательно прокомментировать это допущение.

3. на рис. 4.2 приведены графики зависимости стандартной энталпии образования $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$) при 298.15 К, полученные в ходе калориметрических опытов и рассчитанные из модельных представлений. Видно, что для растворов с содержанием $\delta < 0.5$ наблюдается количественное согласие, для более богатых кислородом образцов имеет смысл говорить, скорее, о качественном соответствии. Хотелось бы услышать от автора работы, что является возможной причиной такого явления;
4. при расчете стандартной энтропии $S^\circ_{298.15}$ по результатам измерений теплоемкости автор пытается максимально учесть все возможные вклады в теплоемкость при экстраполяции $C_p(T)$ на 0 К, в связи с чем возникает вопрос, какой вклад в стандартную энтропию при 298.15 К дает этот участок температур и как он соотносится с общей погрешностью определения $S^\circ_{298.15}$;
5. при описании результатов измерений методом адиабатической вакуумной калориметрии автор указывает на воспроизводимость результатов измерений, но из текста непонятно, (а) воспроизводились ли значения теплоемкости в пределах указанных погрешностей измерений стандартных веществ, (б) значения $C_p(T)$ воспроизводились на одном образце при многократном сканировании по температуре или же на разных партиях образцов одного и того же вещества;
6. в заключительной части автор перечисляет наиболее важные результаты работы; но для оценки их значимости целесообразно было бы отдельно сформулировать выводы по работе (в настоящее время они, в том или ином виде, включены в результаты).

Диссертанту не удалось избежать некоторых неточностей и опечаток в тексте диссертации (часть терминов представляет собой дословный перевод с английского языка, хотя в русском языке есть аналогичные устоявшиеся названия), не все рисунки легко читаемы, однако, количество таких «шероховатостей» не очень велико и не сильно осложняет восприятие текста. Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как фундаментальное исследование, решающее актуальные задачи физической химии, в том числе, прикладного характера.

Работа прошла достаточную апробацию, ее результаты многократно докладывались на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 22 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и цитируемых базами Web of Science и Scopus; часть статей представлена в журналах из верхнего квадриля Q1.

Таким образом, работа Д.С. Цветкова на тему «Кристаллическая структура, термодинамика образования и разупорядочения сложных оксидов $\text{RBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho}; \text{M} = \text{Mn, Fe, Cu}$) со структурой двойного перовскита» по своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и

практической значимости соответствует специальности 02.00.04 «Физическая химия» и отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ для докторских диссертаций. Диссертация Цветкова Д.С. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований состава, реальной структуры и термодинамических свойств перовскитоподобных оксидов семейства $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ сформулированы положения, совокупность которых можно рассматривать как крупное научное достижение в области физической химии этого класса соединений, заключающееся в разработке физико-химических основ получения и эксплуатации функциональных материалов для электродов высокотемпературных топливных элементов. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации, а ее автор, Цветков Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Официальный оппонент –

профессор кафедры физической химии
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор химических наук, доцент

Успенская Ирина Александровна

Декан химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
Чл.-корр. РАН, профессор

Калмыков Степан Николаевич

ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет
имени М.В.Ломоносова»
111991, г. Москва,
Ленинские Горы, д.1, стр.3
Тел. +7(495)-9391205,
e-mail: ira@td.chem.msu.ru
14.05.2021