

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор – начальник Управления научной политики
и организации научных исследований
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»
профессор

 / А.А. Федянин /

 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
на диссертационную работу Урусовой Анастасии Сергеевны
«ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me' = Co, Fe, Ni, Cu)»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы и цель работы

Двойные перовскиты, содержащие железо, никель, кобальт, медь и РЗЭ, являются основой различных функциональных материалов, применяемых в электрохимических устройствах (топливных элементах, электрохимических мембранах, электролизерах), каталитических процессах и т.п. О повышенном интересе исследователей к этим объектам свидетельствует высокая публикационная активность; количество работ по изучению двойных перовскитов неуклонно растет. Однако, несмотря на интенсивные исследования, проводимые в России и за рубежом в последние десятилетия, многие фундаментальные проблемы физической химии этого класса веществ изучены недостаточно. С этой точки зрения актуальность диссертационного исследования Урусовой А.С. сомнений не вызывает.

При синтезе веществ и эксплуатации материалов на их основе есть одна общая проблема – необходимость обеспечить фазовую и химическую стабильность получаемых образцов. Для априорного прогноза термодинамической устойчивости фаз необходимо, как известно, знать калорические и термические уравнения состояния интересующих термодинамических систем. Первым этапом построения таких уравнений является синтез и характеристика структур индивидуальных фаз, и уже только потом – собственно физико-химический эксперимент. Построение полного калорического уравнения состояния конденсированной фазы – задача сложная, в полном объеме ее решают только для объектов чрезвычайной практической значимости; в остальных случаях традиционно ограничиваются выявлением корреляций «со-

став – структура – свойство». Информация, получаемая при таком подходе, позволяет непосредственно ориентироваться при выборе состава, условий получения и эксплуатации функциональных материалов, и, более того, является необходимой для решения фундаментальной задачи построения уравнений состояния кристаллических веществ. С учетом этого, цель диссертационной работы - определение фазовых равновесий и установление взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией, электротранспортными и термомеханическими свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu) – ориентирована как на решение фундаментальных физико-химических проблем, так и задач прикладного характера.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

При знакомстве с текстом диссертационной работы Урусовой А.С. впечатляет большой объем выполненной синтетической работы и разнообразие физико-химических методов, использованных при анализе изучаемых объектов, что, несомненно, свидетельствует о хорошей подготовке диссертанта. Следует отметить, что и эксперимент, и обработка его результатов полностью удовлетворяют современным требованиям.

Содержание рецензируемой работы диссертации изложено в четырех главах.

В первой главе проведен анализ литературных данных по фазовым равновесиям в подсистемах, образующих систему Y-Ba-Fe-Co-O; обобщена информация о методах синтеза, составе и кристаллической структуре фаз переменного состава, условиях их устойчивости, электротранспортным и термомеханическим свойствам сложных оксидов со структурой слоистого перовскита $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu). По результатам критического анализа имеющихся данных сформулированы конкретные задачи диссертационной работы.

Во второй части работы приведены характеристики исходных материалов, описаны условия получения образцов, инструментальные методы исследования, методики обработки данных. Следует отметить высокий экспериментальный уровень работы, в которой использован целый комплекс современных аппаратных методов: рентгенофазовый анализ в широком интервале температур, метод просвечивающей электронной микроскопии (в том числе, высокого разрешения) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрии, дилатометрии и измерения общей электропроводности.

В третьей главе представлены результаты изучения фазовых равновесий в системах Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O при 1373 К на воздухе: исследовано 58 и 52 образцов с различным соотношением металлических компонентов, соответственно. Подтверждено образование стехиометрических фаз $YFeO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$, BaY_2O_4 , $Ba_3Y_4O_9$, $YCoO_3$, установлено существование точечных бинарных соединений $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$, Ba_2CoO_4 и фаз переменного состава $BaFeO_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$ и $BaFe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($0.75 < x < 0.125$), $YBaCo_2O_{5+\delta}$.

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов, об-

разующихся в системах Y-Ba-Me-Me'-O (Me, Me'=Fe, Ni, Cu). Изучена кристаллическая структура сложных оксидов $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $YBaFe_{2-x}Cu_xO_5$, $YBaFe_{2-x}Cu_xO_5$; для первых двух фаз и твердых растворов $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu) исследованы также объемные свойства. С помощью термогравиметрии, методов восстановления образцов в токе водорода и йодометрического титрования охарактеризована кислородная нестехиометрия фаз $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu). Для образцов $YBaMe_{2-x}Me'_xO_{5+\delta}$ (Me, Me' = Fe, Co, Ni, Cu) изучена химическая совместимость с материалом катода.

Наиболее значимыми экспериментальными результатами, представленными в третьей и четвертой главах диссертации, являются:

- 1) изотермические сечения фазовых диаграмм систем Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O при 1373 K и парциальном давлении кислорода 0.21 атм;
- 2) структурные характеристики перовскитоподобных фаз состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ и $BaFe_{0.8}Y_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ при различных температурах;
- 3) температурные зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$ при парциальном давлении кислорода 0.21 атм;
- 4) температурные зависимости общей электропроводности сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu);
- 5) значения средних коэффициентов термического расширения $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ в интервале температур 298 – 1200 K;
- 6) результаты исследования химической совместимости сложных оксидов, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu) с материалами твердого электролита топливного элемента.

Материал в диссертации четко структурирован, изложен логично, текст хорошо иллюстрирован. На основании результатов, представленных в 3-й и 4-й главах, есть все основания считать полученные А.С. Урусовой данные достоверными, а защищаемые положения диссертации - вполне обоснованными.

Результаты исследований, выносимые на защиту, отражены в четырех статьях, опубликованных в зарубежных журналах, а также представлены в виде тридцати докладов на российских и международных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН, Белорусский государственный технологический университет, Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Санкт-Петербургский институт ядерной физики им.

Б.П.Константинова, политехнический институт Сибирского Федерального Университета), а также при термодинамическом моделировании оксидных систем (химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН).

Полученные автором физико-химические характеристики перовскитоподобных соединения могут быть использованы при разработке керамических материалов для катодов средне-температурных топливных элементов и кислородных мембран (ООО "Крэйи"), катализаторов окислительно-восстановительных реакций и дожигания выхлопных газов (институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, ОАО "КАТАЛИЗАТОР", холдинг «СИБУР»).

Ввиду практической значимости изученных в диссертации объектов целесообразно продолжить физико-химические исследования допированных переходными металлами сложных оксидов со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, содержащих в узлах «А» редкоземельный или щелочноземельный элемент, в узлах «В» – 3d-металл (Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), обратив особое внимание на разработку физико-химических моделей изучаемых объектов.

Общие замечания

При знакомстве с текстом диссертационной работы возникли следующие замечания и пожелания:

1. Предположение, выдвигаемое автором об изменении спинового состояния железа в твердых растворах $BaFe_{0.9-a}Y_{0.1}Co_aO_{3-\delta}$, вообще говоря, является недоказанным. Желательно пояснить, какими соображениями руководствовался автор, формулируя такое заключение.
2. Вид зависимости содержания кислорода от температуры для образцов твердых растворов $BaCo_{0.8}Y_{0.1}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaCo_{0.7}Y_{0.1}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ различается (рисунок 4.9), но в тексте диссертационной работы этот факт не обсуждается.
3. При фазовых переходах 1-города наблюдается скачкообразное изменение объема; поэтому не вполне понятно, что имел ввиду автор, утверждая что «на зависимости $\Delta L/L=f(T)$ для кобальтита бария $BaCoO_{3-\delta}$ (рисунок 3.16 а) при 1200 К наблюдается излом, который, по-видимому, может быть интерпретирован как фазовый переход I рода, связанный с изменением структуры».
4. Допущены отдельные неточности в ссылках на рисунки (стр.78, 79) и литературные источники: (1) ссылки [29, 30] на стр.60 относятся к соединениям иттрия с железом, а не барием, (2) в то время как ссылки [93, 103] относятся к $RBaCo_2O_{5+\delta}$, а не к соединениям иттрия с железом.

Заключение

В целом диссертационная работа А.С.Урусовой представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном уровне. Отмеченные отдельные недостатки не являются принципиальными и не снижают научной значимости и высокой оценки рассматриваемой работы. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для теоретического материаловедения. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - А.С. Урусова - заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.


Отзыв составлен профессором кафедры физической химии, д.х.н. Успенской Ириной Александровной.

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании научного коллоквиума лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, протокол № 208 от 06 февраля 2015 г.

Зам.декана по научной работе
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
д.х.н., профессор

 Тишков Владимир Иванович

Зав. лабораторией химической термодинамики
химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
д.х.н., профессор

 Воронин Геннадий Федорович

Адрес:

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1,
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова