

## О Т З Ы В

официального оппонента 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

Диссертационная работа Урусовой А.С. посвящена определению фазовых равновесий и изучению взаимосвязи между кристаллической структурой, кислородной нестехиометрией, электропроводностью и термомеханическими свойствами сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu).

**Актуальность** темы, также как и **практическая ценность** полученных в диссертационной работе результатов, не вызывает сомнений. Возможность применения этих оксидов в качестве катодов твёрдоокисных топливных элементов и электролизёров, катализаторов дожигания выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, кислородных мембран требует целенаправленного синтеза материалов с необходимыми свойствами, что невозможно без понимания фундаментальных закономерностей связи «состав – структура – свойство», что и является предметом рецензируемой диссертации.

Автором впервые проведены систематические исследования фазовых равновесий и построены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния в квазитройных системах Y-Ba-Fe-O и Y-Ba-Co-O при 1373 К на воздухе. Ею получены неописанные ранее ряды твердых растворов  $\text{BaCo}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaFe}_{0.9-a}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_a\text{O}_{3-\delta}$ , определены области гомогенности твердых растворов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Me=Fe, Ni, Cu) на воздухе. Впервые получены зависимости кислородной нестехиометрии сложных оксидов  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Me = Fe, Ni, Cu),  $\text{BaCo}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaFe}_{0.9-a}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_a\text{O}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе. Установлено, что постепенное увеличение содержания железа в оксидах приводит к увеличению содержания кислорода в  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ , а введение меди и никеля уменьшает индекс кислородной нестехиометрии  $\delta$ . Методом рентгеновского анализа *in situ* исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру оксидов  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  и  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ . Показано, что кристаллическая структура  $\text{BaFe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с температурой не изменяется и во всех случаях хорошо описывается кубической ячейкой (пр. гр. *Pm3m*). Построены изобарические зависимости параметров элементарной ячейки от температуры. Для недопированного кобальтита иттрия-бария впервые экспериментально при 298 К методом микроскопии высокого разрешения показано наличие суперячейки  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  ( $a_p$  – параметр ячейки кубического перовскита), вызванное упорядочением кислородных вакансий. Это образование неустойчиво и разрушается при повышении температуры оксида. В замещенных катионами железа, меди или никеля кобальтитах иттрия-бария подобное упорядочение не зафиксировано. Впервые

получены зависимости общей электропроводности сложных оксидов  $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$  ( $Me = Fe, Ni, Cu$ ) от температуры. Также впервые исследована термическая и химическая совместимость  $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$  ( $Me = Fe, Ni, Cu$ ),  $BaCo_{1-y-z}Y_yNi_zO_{3-\delta}$  и  $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$  с твердыми электролитами  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  и  $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_2$  на воздухе. В условиях проведенного эксперимента рентгенофазовый анализ показал отсутствие взаимодействия этих оксидов с электролитом на основе диоксида церия. Перечисленные результаты имеют фундаментальную материаловедческую ценность и обладают несомненной **научной новизной**, т.к. литературные данные по исследованным в работе системам очень скудны или просто отсутствуют, а в ряде в ряде случаев противоречивы.

Несомненным достоинством работы представляется использование для синтеза, аттестации и получения экспериментальных результатов хорошо апробированных подходов и комплекса современных высокоточных методов: рентгенографии *in situ* в широком диапазоне температур с уточнением структуры анализируемых образцов методом полнопрофильного анализа Ритвелда, использование метода просвечивающей электронной микроскопии, в частности метода высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, а также методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для выявления возможных сверхструктурных упорядочений, а также для исследования дефектной структуры и элементного анализа оксидов. Изменение содержания кислорода в образцах в зависимости от температуры и состава газа определяли на термовесах STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH. Определение абсолютного содержания кислорода проведено двумя методами: восстановлением образцов в токе водорода и методом йодометрического титрования. Конечную точку титрования фиксировали потенциометрически на автоматическом титраторе Аквилон АТП-02. Результаты, полученные этими методами, хорошо согласуются между собой. Также хорошо совпадают температурные зависимости КЛТР оксидов, полученные непосредственным измерением на dilatометре и из расчета по данным рентгенографии *in situ*. Измерение общей электропроводности проводили 4-х контактным методом на постоянном токе на воздухе, химическую совместимость материалов с электролитами изучали методом контактных отжигов. Все эти методы в сочетании с сопоставлением, где возможно, с данными других групп исследователей, позволили автору провести очень объемную, трудоемкую работу и получить большой массив **достоверных** экспериментальных данных. Продуманный выбор экспериментальных методов и теоретических подходов позволил **решить поставленные задачи** – детально исследовать фазовые равновесия, кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию, а также электропроводность и термомеханические свойства сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, образующихся в системах Y-Ba-Co-Me-O ( $Me = Fe, Ni, Cu$ ). Особо хочу отметить большой объем и высокое качество работы по

синтезу и рентгенографии оксидов – получено и исследовано около 200 составов, причем синтез некоторых из них продолжался 100-120 часов.

Диссертационная работа Урусовой А.С. состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 150 наименований. Материал изложен на 131 странице, приведён в 49 таблицах, и на 92 рисунках. Результаты работы изложены в 34 публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах, 30 тезисах и материалах докладов на всероссийских и международных конференциях. Содержание опубликованных работ и автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации. Структура работы логична и отвечает характеру проведённых исследований.

Автором получен новый, достоверный экспериментальный материал, детально исследованы фазовые равновесия, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия оксидов, измерена общая проводимость и термомеханические свойства оксидов в системах Y-Ba-Co-Me-O (Me = Fe, Ni, Cu). Выводы и заключения по полученным экспериментальным результатам достаточно обоснованы. Они позволяют более глубоко понять механизм взаимодействия кислорода с оксидами, а также влияние кислородной нестехиометрии на кристаллическую и дефектную структуру, что в конечном итоге, позволяет прогнозировать их свойства для решения конкретных научных и практических задач. В целом содержание диссертационной работы является ценным вкладом в физическую химию сложных оксидных систем. Работа полностью соответствует паспорту специальности «физическая химия». Она написана хорошим научным языком, хорошо оформлена.

При чтении работы возникли следующие вопросы и замечания.

1. Основное замечание связано с непропорционально малым объёмом работы, выполненной по исследованию функциональных свойств синтезированных автором оксидов, даже тех, которые рассматриваются в качестве перспективных материалов для электрохимических устройств с твёрдым оксидным электролитом (всего 6 страниц диссертации вместе с рисунками и таблицами). Имею в виду измерения электропроводности, химической совместимости с материалом электролитов, в меньшей степени это замечание касается КЛТР, но и здесь не исследовалась зависимость КЛТР от давления кислорода. В работе практически не указаны пористость и размер зёрен образцов, на которых проведены измерения (кроме ферритов, плотность которых приведена в табл. 4.8), нет разделения на объёмную и зернограничную, электронную и ионную составляющие проводимости, не определялись числа переноса, нет зависимости от давления кислорода. Подобная информация могла бы, возможно, прояснить более полно изменение общей проводимости с температурой (рис.4.32), особенно в области  $> 600$  К, где она уменьшается с ростом температуры. Температурный ход проводимости автор объясняет лишь с позиций

возможных изменений электронной проводимости, однако очевидно, что исследуемые сложные оксиды являются смешанными электронно-ионными проводниками. Эти же данные позволили бы более обоснованно рекомендовать исследованные оксиды в качестве катодных материалов. Оппонент отдает себе отчет в объеме исследований для получения запрашиваемой информации, поэтому данное замечание в значительной степени – пожелание на развитие работы в этом направлении в дальнейшем.

2. Уменьшение КТР с увеличением содержания иттрия в  $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  (стр.78) автор связывает «с уменьшением количества  $3d$  металла, имеющего переменную валентность», но, как видно из табл. 4.1, при допировании Y уменьшается содержание кислорода, т.е. растет число кислородных вакансий в структуре. При этом, как показывает наш опыт, обычно скорость обмена оксида с газообразным кислородом увеличивается. Прямые измерения скорости межфазного обмена могли бы внести ясность в этот вопрос.

3. В рецензируемой диссертационной работе, подчёркиваю, экспериментальной работе, практически отсутствует анализ источников и величин ошибок при измерениях, за исключением большей части рентгенографических данных. На подавляющем большинстве графиков и в таблицах также не указана ошибка определения.

4. Вывод 6 в диссертации представляется сомнительным. Говорить об отсутствии взаимодействия с электролитом на основе диоксида церия можно лишь строго в рамках проведенного исследования. Да и то, дисперсность порошков не определялась, время выдержки, 20 часов, выбрано произвольно. Я думаю, автор понимает, что рабочие условия материала катода – иные: большие времена выдержки, состав атмосферы может быть другим, устройство, например ТОТЭ, генерирует ток. Потенциал может сильно изменить картину химического взаимодействия материалов электрохимического устройства. Очевидно, что исследования в этом направлении нужно продолжить.

5. При общем хорошем оформлении работы автору не удалось избежать единичных огрехов: имеются неудачные стилистические выражения (например, «высокая область температур», с.87), неправильная нумерация рисунков (на с.38 рис.1.36, а в тексте 1.37), в литературном обзоре температура в тексте приведена в К, а на рисунках - в градусах Цельсия и т.п.

6. В тексте диссертации отсутствуют ссылки на собственные работы автора.

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку рецензируемой работы. Синтезированы и исследованы новые перспективные сложные оксиды, получен большой объем новых достоверных, практически важных экспериментальных данных. Они тщательно обработаны, обсуждены и обобщены в виде таблиц и рисунков. Выводы и заключения хорошо обоснованы.

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование, которое соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Все вышесказанное позволяет заключить, что диссертационная работа А.С. Урусовой удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Официальный оппонент,  
зав. лабораторией электрохимического  
материаловедения ФГБУН ИВТЭ УрО РАН  
д.х.н., с.н.с.

  
Курумчин Эдхем Хурьятбекович

620137, г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22, ул. Академическая, 20  
E.Kurumchin@ihte.uran.ru  
+7 (343) 362-33-01

Подпись Э.Х. Курумчина удостоверяю:

Ученый секретарь Института  
высокотемпературной электрохимии  
УрО РАН, кандидат химических наук

 Козинцева Анна Олеговна

" 13 " февраля 2015 г.

