

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Урусовой Анастасии Сергеевны «**Фазовые равновесия, структура и физико-химические свойства оксидов в системах Y–Ba–Me–Me'–O (Me, Me'=Fe, Co, Ni, Cu)**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Кобальтиты на основе $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ и двойные кобальтиты на основе $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ обладают высокой кислород-ионной проводимостью при доминирующей электронной проводимости ($10^2 - 10^3$ См/см). Такие высокие транспортные характеристики делают данные материалы перспективными для разработки на их основе электродов топливных элементов, мембран для выделения кислорода из воздуха, катализаторов окисления и других функциональных материалов электрохимических устройств. Вопрос о применимости материала в каждом случае решается с учетом комплекса его химических, физико-химических, термо-механических и других характеристик. Поэтому представленная к защите работа, посвященная изучению сложных перовскитоподобных оксидов на основе ферритов и кобальтитов бария, является актуальной, поскольку перовскитоподобная структура рассматриваемых оксидов предоставляет неоценимую возможность изменения характеристик этих материалов путем частичного замещения кобальта другими катионами. Кроме того, изучение влияния катионных замещений на свойства оксидов, создает основу для целенаправленного управления характеристиками функциональных материалов электрохимических устройств. Диссертационная работа выполнялась в рамках реализации программы развития УрФУ и поддерживалась тремя грантами РФФИ.

В работе изучено большое количество оксидных соединения сложного катионного состава, для синтеза которых автор использует твердофазный, глицин-нитратный методы и метод соосаждения, демонстрируя тем самым свои широкие синтетические возможности. Основной акцент диссертации делается на изучении структуры, кислородной нестехиометрии и термомеханических свойств сложных оксидов. В соответствии с этим в качестве основных методов автор обоснованно использует рентгеновскую дифракцию, в том числе высокотемпературную, просвечивающую электронную микроскопию, термогравиметрический и дилатометрический анализы. Указанные экспериментальные методики реализованы при использовании коммерческих установок от ведущих мировых производителей научного оборудования, что обеспечивает надежность полученных экспериментальных данных. Совпадение результатов,

полученных независимыми методами, является дополнительным свидетельством их достоверности. Хорошим примером является совпадение представленных на рисунке 4.18, стр. 94, температурных зависимостей относительного линейного расширения $\text{BaFe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, определенных из данных высокотемпературной рентгеновской дифракции и dilatометрии.

Представленные в работе данные о структурных характеристиках, кислородной нестехиометрии и термомеханических свойствах сложных оксидов $\text{BaCo}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaFe}_{0.9-a}\text{Y}_{0.1}\text{Ni}_a\text{O}_{3-\delta}$, $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ получены впервые. Автором получен большой объем экспериментальных данных и предложена их непротиворечивая интерпретация. Результаты измерений коэффициентов термического расширения и химической совместимости сложных оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$), $\text{BaCo}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaFe}_{0.9-a}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_a\text{O}_{3-\delta}$ с твердыми электролитами $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ представляют практическую значимость выполненной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 131 странице, работа содержит 49 таблиц, 92 рисунка, список литературы из 150 наименований. Выводы и заключения, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Полученные результаты соответствуют поставленной цели и задачам. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности. Качество публикаций по теме диссертации заслуживает высокого доверия. Работа хорошо структурирована и аккуратно оформлена, однако некоторые формулировки, в том числе в части выводов, могли бы быть более четкими. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. При ознакомлении с работой возник ряд вопросов и замечаний:

1. Предположение автора на странице 87 о том, что «Плато на зависимости параметра a от T (рисунок 4.12), может быть связано с изменением спинного состояния ионов железа» неубедительно, поскольку увеличение температуры может вызывать только увеличение спинового состояния железа, и, соответственно, увеличение ионного радиуса и параметра решетки.
2. Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки оксида $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, (рисунок 3,12 на стр.73), автор объясняет различие ионных радиусов Y^{3+} и $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{4+}$. Однако, как следует из данных, приведенных на рисунке 4.3 на стр. 77, при $y > 0.2$ средняя степень окисления кобальта становится меньше 3. В этих условиях учет радиуса Co^{2+} важнее, чем Co^{4+} . Это же замечание касается обсуждений зависимости параметров решетки $\text{BaCo}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$ на стр. 80.

3. На странице 82 при описании кислородной нестехиометрии оксидов $\text{BaCo}_{1-y-z}\text{Y}_y\text{Ni}_z\text{O}_{3-\delta}$, указывается: «Внедряемый в В-подрешетку никель облегчает вакансионное разупорядочение кислородной подрешетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов (Ni'_{Co}) ($\text{ЭО}_{\text{Ni}}=1.75$, $\text{ЭО}_{\text{Co}}=1.70$)». Идентичная фраза на странице 90, характеризует влияние кобальта в $\text{BaFe}_{0.9-a}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_a\text{O}_{3-\delta}$. Однако, ни в первом, ни во втором случае ничего не говорится об упорядочении кислородной подрешетки. Поэтому не ясно, о каком вакансионном разупорядочении идет речь?

4. Рисунки 4.10 на стр. 84 и 4.26 на стр. 106) не обсуждаются в тексте диссертации.

5. На стр. 82 автор ссылается на таблицу 3.12, но такой таблицы в диссертации нет.

Указанные выше замечания не отменяют достоинств диссертационной работы. Диссертация представляет собой законченное исследование по актуальной тематике, выполненное с применением современных методик и на высоком научном уровне. Автор продемонстрировал квалификацию, полученные данные достоверны и могут быть использованы в научной и педагогической деятельности других исследователей. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в международных журналах и 30 тезисах российских и зарубежных конференций. По актуальности, новизне, научной и практической значимости результатов диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842.), и ее автор, Урусова Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,

старший научный сотрудник лаборатории
оксидных систем

с/л
27

Марков Алексей
Александрович

Института химии твердого тела УрО РАН

к.х.н.

620990, г. Екатеринбург, ул Первомайская, 91,

markov@ihim.uran.ru, 8 (343) 362-31-64

Подпись А.А. Маркова удостоверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН д.х.н.
6 февраля 2015



с/л
Денисова Татьяна
Александровна