

Отзыв

Официального оппонента о диссертационной работе Гилева Артема Рудольфовича «Синтез, структура и свойства сложных оксидов типа Раддлсдена-Поппера на основе лантана, стронция и 3d-металлов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

В настоящее время смешанные кислородионные и электронные проводники вызывают интерес благодаря возможности использования в высокотехнологичных устройствах: кислородных датчиках, высокотемпературных топливных элементах, сепараторах кислорода из воздуха и др.

При создании высоко и среднетемпературных топливных элементов исследователи все чаще обращают свое внимание на никелат лантана — $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ — благодаря наличию слоистой кристаллической структуры типа K_2NiF_4 , обеспечивающей значения коэффициента термического расширения сопоставимые с широко используемыми твердыми электролитами. Другим достоинством никелата лантана является наличие смешанной кислородионной-электронной проводимости, позволяющей рассматривать $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в качестве перспективного материала для катодов различных топливных элементов. Принимая во внимание вышесказанное, актуальность и практическая значимость работы не вызывает сомнения.

Диссертационная работа Гилева А.Р. написана научным языком, достойно оформлена, изложена на 160 страницах и состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Во введении показана актуальность работы, четко сформулированы цель и задачи научного исследования. Литературный обзор дает полное представление о состоянии темы научного исследования и включает сведения о структуре сложных оксидов, кислородной нестехиометрии, термическом расширении, термодинамической стабильности, химической совместимости и электротранспортных свойствах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{4+\delta}$ (где $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Mn}$).

Сложные оксиды, изученные в работе, были синтезированы цитрат-нитратной технологией из растворов нитратов металлов, приготовленных с заданной стехиометрией, с добавлением лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Данный способ синтеза позволяет быстро и эффективно получать мелкие частицы порошка заданного состава.

Структурную аттестацию, а также термогравиметрические и дилатометрические измерения проводили на современном оборудовании известных производителей, что вносит весомый вклад в достоверность полученных экспериментальных данных.

Кулонометрические измерения, измерения электропроводности, коэффициента Зеебека и кислородной проницаемости проводили на установках с использованием

электрохимических насосов и датчиков для точного регулирования и контроля парциального давления кислорода в атмосфере вблизи образца. Установки являются автоматизированными и позволяют свести вероятность случайных погрешностей при измерении к минимуму.

Выбранные диссертантом подходы и методы являются адекватными и позволяют решить поставленные в работе задачи.

Среди основных оригинальных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

- впервые проведены исследования термодинамического равновесия в системе $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta} - \text{Sr}_2\text{NiO}_3 - \text{Sr}_2\text{FeO}_4 - \text{La}_2\text{FeO}_{4.5}$.

- впервые получены экспериментальные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры в атмосфере воздуха для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5-0.8$, $y=0.1-0.5$), $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.8, 0.9$).

- впервые получены изотермические зависимости кислородной нестехиометрии для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ от парциального давления кислорода. Выполнен количественный анализ дефектной структуры, определены константы равновесия реакций образования дефектов и концентрации основных типов точечных дефектов. Проведены термодинамические расчеты процессов разупорядочения, происходящих в кислородной подрешетке исследуемого никелата $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$.

- впервые выполнены дилатометрические измерения в интервале температур 25-1100°C в атмосфере воздуха и определены коэффициенты термического расширения сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5-1$; $y=0.1-0.5$) и $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$.

- впервые проведены измерения общей электропроводности и коэффициента Зеебека в зависимости от температуры и парциального давления кислорода сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5-1$, $y=0.1-0.7$) и $\text{LaSrNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($y=0.1-0.7$). Рассчитаны подвижности электронных носителей заряда и проведено моделирование температурных зависимостей коэффициента Зеебека с учетом спинового состояния ионов никеля Ni^{3+} .

- впервые измерена кислородная проницаемость допированных никелатов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 0.8$; $y=0.1-0.4$), из полученных данных рассчитаны кислородионная проводимость и коэффициент диффузии кислорода по междоузлиям и вакансиям кристаллографических позиций.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Как следует из рисунка 4.1, сверхстехиометрия кислорода систематически уменьшается с увеличением концентрации стронция в никелате лантана, при достижении

$x=0.8$ сверхстехиометричный кислород исчезает, и образуются кислородные вакансии. Почему в главе 5.1, где рассматривается кислородная нестехиометрия $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода, отсутствие сверхстехиометрии рассматривается как погрешность, внесенная на этапе синтеза материала?

2. В таблице 4.2 представлены плотности исследуемых сложных оксидов. Каким методом была определена данная величина, и чем можно объяснить резкое уменьшение плотности состава $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ до $D = 74\%$ по сравнению с оксидами $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ ($D = 92\%$) и $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ ($D = 91\%$)?

3. На странице 84 указано, что для образцов с относительной плотностью менее 90%, данные по электропроводности были скорректированы на пористость, используя метод, описанный в работе [128], при этом в тексте диссертации не приводятся никаких уравнений, к тому же данная ссылка сделана на доклад и является труднодоступной. Как следует из названия работы, авторы проводили учет пористости для твердого электролита диоксида циркония, стабилизированного кальцием. Является ли корректным применение подхода приведенного в работе [128] для материалов обладающих преимущественно электронной проводимостью?

4. Для моделирования коэффициента Зеебека рассмотрены ионы Ni^{3+} в низкоспиновом и высокоспиновом состоянии, обладающие различной подвижностью электронных носителей заряда. Возможно ли подтвердить полученные результаты с использованием метода измерения магнитной восприимчивости?

5. На рисунке 5.31 критическая толщина мембраны для состава $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{4+\delta}$ резко увеличивается при снижении градиента парциального давления кислорода при 800°C , в то же время, данная величина при 850°C остается практически постоянной в исследуемом интервале парциальных давлений кислорода. С чем связано такое поведение, если все компоненты входящие в уравнение (5.39) – амбиполярная проводимость, коэффициенты поверхностного обмена и зависимости кислородного потока (рисунок 5.26) не имеют явных отличительных особенностей? Что означает отрицательная критическая толщина для данного состава при 900°C ?

6. На рисунке 6.1 представлены данные исследования химического взаимодействия твердого электролита $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ и исследуемого в работе никелата лантана допированного ионами стронция и железа $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$. Из рисунка нет

возможности установить смещение рефлексов исходных фаз, что могло бы указывать на перераспределение в них катионов. Однако в тексте на странице 136 присутствует ссылка на работу [91], где авторы продемонстрировали, что ионы лантана из никелата взаимодействуют с оксидом галлия и образуют галлат лантана $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Почему в полученных Вами результатах данное вещество не встречается?

Представленные замечания и вопросы не снижают достоинств работы.

Таким образом, можно заключить, что диссертация Гилева А.Р. представляет собой значительное по объему законченное систематическое исследование, соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия», а также всем требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), а ее автор, Гилев Артем Рудольфович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем
ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН,
кандидат химических наук
620990, Екатеринбург, ГСП, ул.Первомайская, 91
E-mail: markov@ihim.uran.ru
Тел. (343) 362-31-64

09.06.2017

Алексей Александрович Марков

Подлинность подписи А.А. Маркова
удостоверяю: Учёный секретарь Института
химии твердого тела УрО РАН
доктор химических наук

Татьяна Александровна Денисова

