

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Аслама Хоссейн на тему «Синтез, кристаллическая структура и свойства сложных оксидов со структурой перовскита на основе неодима, щелочноземельных и 3d-переходных металлов» («Synthesis, crystal structure and properties of complex oxides with the perovskite structure based on neodymium, alkaline earth and 3d-transition metals»), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Аслама Хоссейн посвящена комплексному исследованию сложных оксидов $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ca, Sr, Ba; B = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25$) и установлению взаимосвязи между составом, кристаллической структурой и физико-химическими свойствами. Направленная модификация функциональных свойств материалов со структурой типа перовскита с помощью замещений в обеих катионных подрешетках имеет большое значение для практического применения.

Актуальность диссертационного исследования определяется как необходимостью развития системных знаний о взаимосвязи кристаллохимических особенностей, химической устойчивости и транспортных свойств сложных оксидов на основе мanganита неодима в теоретическом плане, так и перспективой их практического применения в электрохимических устройствах, например, в качестве катодных материалов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислородопроницаемых мембран в генераторах кислорода/водорода и т.д. Актуальность работы подтверждается и тем, что она поддержана программой Правительства РФ № 211, соглашение 02.A03.21.0006.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 158 наименований и изложена на 123 страницах. Работа содержит 23 таблицы и 42 рисунка. В диссертации обоснована актуальность тематики, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная

новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и его публикационной активности.

Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью поиска новых эффективных материалов электродов ТОТЭ, имеющих высокую электрохимическую активность и хорошую термохимическую совместимость с твердооксидными электролитами. В отличие от оксидов на основе кобальтита лантана, которые обладают высокой электропроводностью, однако имеют высокий коэффициент термического расширения по сравнению с электролитами, материалы на основе мanganитов редкоземельных элементов характеризуются умеренным термическим расширением, а их электрохимическая активность может быть усиlena с помощью допирования. Поэтому сложные оксиды на основе мanganита неодима представляют собой перспективные материалы катодов ТОТЭ и требуют изучения.

Для решения поставленных экспериментальных задач в работе использован комплекс современных физико-химических методов исследования: рентгеновский структурный анализ, в том числе высокотемпературный, для изучения структуры исследуемых образцов и их термического расширения, термогравиметрический анализ для изучения кислородной нестехиометрии, метод дилатометрии, метод контактных отжигов для изучения химической совместимости исследуемых электродных материалов с электролитом, четырехзондовый на постоянном токе метод измерения электропроводности, метод термоэдс, импедансная спектроскопия. Выбор современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и анализа экспериментальных данных является **обоснованным** и позволяет считать полученные результаты **достоверными**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, являются данные комплексного исследования кристаллической структуры, термического расширения, кислородной нестехиометрии и электропроводности сложных оксидов $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ca, Sr, Ba; B = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25$). Полученные экспериментальные данные являются основой для

установления закономерностей влияния состава на структуру и физико-химические свойства рассматриваемых оксидов.

Несомненную практическую ценность работы составляют полученные результаты по исследованию химической и термической совместимости исследуемых электродных материалов с электролитом на основе оксида церия, демонстрация хороших электрохимических характеристик ячейки с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и симметричными электродами $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, что показывает принципиальную возможность использования оксидов на основе мanganита неодима в качестве материалов катодов в ТОТЭ.

Представляемый к защите материал прошел достаточную апробацию, о чем свидетельствует список публикаций автора, включающий 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Какова причина противоположного влияния акцепторного допирования (замещение неодима щелочноземельным элементом) на содержание кислорода в оксиде: в феррито-манганите неодима допирование приводит к росту дефицита кислорода δ (рисунок 4.2), а в кобальтито-манганите – к уменьшению δ (рисунок 4.3)?
2. Чем обусловлен излом на температурной зависимости электропроводности мanganита неодима (рисунок 4.11)? Какому интервалу температур соответствует значение энергии активации, приведенное на рисунке?
3. При изучении химической совместимости материалов электрода и электролита следовало проводить контактный отжиг не смеси порошков оксидов, а не спрессованного из них образца.
4. Для оценки химического взаимодействия между оксидами в работе использован метод рентгенофазового анализа. Более информативным было бы использование этого метода в комплексе с энергодисперсионным микроанализом.

5. При анализе данных импеданса автор использует эквивалентную схему, включающую, помимо индуктивности и активного сопротивления, два элемента R-CPE и связывает эти элементы с импедансом границы электролит/электрод и процессами на поверхности электрода. На основании чего сделано данное заключение? Следовало указать характеристические емкости наблюдаемых процессов, а также геометрические характеристики ячейки – толщины электролита и электродов, данные о микроструктуре электродов.

Имеются замечания по оформлению и стилю изложения диссертации:

1. В заключительном абзаце раздела 4.1.2 имеются ошибки изложения, затрудняющие понимание.
2. Есть замечания к оформлению рисунков: рисунки 3.1, 3.2, 3.3, 3.9, 3.13 черно-белые, однако в подрисуночной подписи указаны и описаны цветные символы; на рисунке 4.4 (с. 75) не указан состав образца, для которого представлены данные.
3. В Таблице 4.4 (с. 80) показатели степени должны быть указаны надстрочными цифрами.
4. Нарушена последовательность нумерации ссылок: после ссылки на работу 138 (с. 70) следует ссылка на работу 158 (с. 72).

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой завершенное научное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и практическую значимость. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты работы опубликованы в печати.

По объему, актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа «Синтез, кристаллическая структура и свойства сложных оксидов со структурой

перовскита на основе неодима, щелочноземельных и 3d-переходных металлов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, отвечает требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Аслам Хоссейн, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
электрохимического материаловедения
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
д.х.н.,

118

Лилия Адибовна
Дунюшкина
27.05.2020

620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20
l_dun@ihte.uran.ru
+7 (343) 362-33-43

Подпись Л.А. Дунюшкиной удостоверяю:
Ученый секретарь
Института высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
кандидат химических наук

Hog

А.О. Кодинцева

