

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хоссейна Аслама на тему «Синтез, кристаллическая структура и свойства сложных оксидов со структурой перовскита на основе неодима, щелочноземельных и 3d-переходных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Хоссейна Аслама посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры, электротранспортных свойств, кислородной нестехиометрии сложных оксидов общего состава $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca; B = Mn, Fe, co, Ni; x = 0, 0.252$).

Актуальность работы определяется необходимостью систематического и комплексного изучения границ устойчивости, структуры и функциональных свойств данных сложных оксидов. Известно, что эффективность стандартного катодного материала на основе мanganита лантана может быть повышена при замене лантана на неодим. Относительно небольшая величина КТР, сопоставимая с КТР для твердых электролитов ТОТЭ, позволяет рассматривать данные соединения в качестве потенциальных катодных материалов пониженной рабочей температурой. При этом информация о замещенном в A-подрешетке мanganите неодима, а также о его производных, допированных 3d-металлами, достаточно ограничена. Накопленный экспериментальный материал по таким уже «классическим» системам позволяет найти надежные критерии для прогноза структуры и состава фаз, для понимания механизма переноса заряда и служить основой выбора наиболее оптимального материала для применения в ТОТЭ.

Многие физико-химические свойства оксидов зависят от содержания кислорода в решетке. Оно в свою очередь может существенно варьироваться в зависимости от условий синтеза, температуры и парциального давления кислорода. Именно поэтому данная работа вносит свой вклад в физико-химические представления о связи кислородной и катионной нестехиометрии.

Научная новизна. В работе впервые получен ряд важных в теоретическом и практическом отношении результатов:

- выполнено систематическое исследование структуры однофазных сложных оксидов общего состава $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca; B = Mn, Fe, co, Ni; x = 0, 0.25$) при комнатной температуре;

- получены температурные зависимости кислородной нестехиометрии данных соединений на воздухе;
- впервые измерено термическое расширение для $Nd_{1-x}Ba_xMn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ ($x = 0.25$ и 0.5), $NdNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ и $Nd_{0.75}Ba_{0.25}Mn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($B = Fe, Co$) различными методами;
- установлено, что оксид $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ химически инертен с электролитом $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ после отжига при $1100^{\circ}C$ в течение 72 часов;
- показано, что значения удельного поляризационного сопротивления симметричной ячейки $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ сопоставимы с таковыми для современных катодных материалов.

Практическая направленность диссертации заключается в том, что полученные экспериментальные результаты могут рассматриваться в качестве базовых знаний при теоретических расчетах и при прогнозировании оптимальных условий для их использования в качестве катодов ТОТЭ, катализаторов окисления CO, кислородных мембран. Кроме того, полученные результаты носят фундаментальный материаловедческий характер и могут быть использованы как справочные данные для термодинамического моделирования похожих сложно-оксидных систем.

Обоснованность и достоверность научных положений работы и выводов основана на экспериментальном материале, полученном с применением комплекса современных методов исследования, обеспечена двухсторонним подходом к состоянию равновесия, использованием длительных изотермических отжигов, применением дополнительных методов контроля состава. Для решения задач автор использует комплекс современных методов исследования, включая рентгенографию, импедансную спектроскопию, термогравиметрию, дилатометрию и другие. Автор в полной мере владеет всеми экспериментальными методами, используемыми в работе, ясно представляет достоинства и ограничения каждого метода, необходимость их взаимодополнения и комплексного применения.

Основные научные результаты и их значимость для науки.

В введении показана актуальность выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования. Отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенного исследования, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор представляет анализ литературных данных по теме исследования. Рассматривается кристаллическая структура соединений общего состава

$R_{1-x}A_xMnO_{3-\delta}$ и $RMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$; кислородная нестехиометрия, термическое расширение и транспортные свойства мanganита лантана и его производных. Весь многочисленный литературный материал по свойствам сложнооксидных соединений автор умело проанализировал и достаточно компактно изложил: от конкретной структуры первоскитов и конкретных свойств до анализа вопросов, связанных с проводимостью и термической стабильностью исследуемых соединений. Обзор литературных данныхложен последовательно и логично. Автором четко сформулированы цели и задачи научного исследования.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов исследования. Здесь же представлены характеристики исходных материалов, методики синтеза, и конструкция ячеек для измерения физико-химических свойств. Диссертант выполнил чрезвычайно большой объем экспериментальных исследований, который может быть использован материаловедами и технологами для решения различных прикладных задач.

Третья глава содержит основные результаты исследования кристаллической структуры изученных сложных оксидов $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca; B = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0, 0.252$) в интервале температур 25-1100°C на воздухе.

Четвертая глава содержит результаты комплексного исследования физико-химических свойств рассматриваемых сложных оксидов: анализ температурной зависимости кислородной нестехиометрии и электропроводности, термическое расширение, коэффициент Зеебека на воздухе. Интерпретация данных термогравиметрического анализа в рамках модели дефектной структуры сложнооксидной фазы позволила объяснить некоторые закономерности в изменении физико-химических свойств исследуемых первскитов при замещении в A- и B- позиции решетки. Электропроводность описана прыжковым механизмом проводимости в рамках модели поляронов малого радиуса. Показано, как и от чего зависят значения и знак коэффициента Зеебека.

Пятая глава посвящена обсуждению результатов проверки химической совместимости материала катода NBMF55 и электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$. Показано, что NBMF55 выбран в качестве катодного материала вследствие умеренного КТР и относительно высокой проводимости в интервале температур 600-800 °C.

Полученные в диссертации результаты, научные положения и выводы достаточно обоснованы в ходе обсуждения. Немалую роль в данной работе играет взвешенное, критическое отношение автора к собственным результатам и литературным данным.

Содержание автореферата и публикаций полностью соответствует основным положениям диссертационной работы.

Апробация работы и представленные публикации отвечают всем необходимым требованиям. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

При ознакомлении с работой возникли следующие замечания и вопросы.

Замечания:

Энергия активации в некоторых случаях имеет разные единицы измерения, что затрудняет сравнительный анализ (гл.4.3);

При обсуждении значений величин КТР для состава $Nd_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (гл. 4.2) автор говорит об искажении кислородных октаэдров. Было бы логично привести значения δ - степени искажения кислородных октаэдров MeO_6 от температуры, а также от концентрации 3d –металла при обсуждении структуры некоторых соединений ранее в главе 3.1;

Вопросы:

1. Из таблицы 3.14 явно не видно, как все-таки увеличивается связь Mn-O. Было бы удобнее данные значения длин связей представить графически. В обсуждении речь идет все же о среднем значении $\langle Mn-O \rangle$?
2. Чем объясняется наличие максимума на зависимости параметра c от концентрации для мanganитов, допированных медью (рис. 3.8) и его отсутствие у составов, допированных кобальтом (рис.3,6)?
3. В третьей части работы упоминается смешанная степень окисления для металлов Cu^{2+}/Cu^{3+} , Ni^{2+}/Ni^{3+} , Mn^{3+}/Mn^{4+} и т.д. Проводились ли дополнительные эксперименты для подтверждения данного факта?
4. Почему при исследовании химической совместимости сложного оксида $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ с электролитом $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, выбраны условия $1100^{\circ}C$ и 70 часов? Согласно литературным данным [95] для чистого мanganита такие исследования проводились при температуре $1450^{\circ}C$ в течение 100 часов.

5. Рассматривался ли магнитный вклад от ионов, например, железа и никеля в структуру и свойства исследуемых составов?
6. Методика проведения импедансной спектроскопии полагает, что система или объект, на которых проводятся такие исследования, должна быть стабильна. Как это достигалось в данной работе?

Отмеченные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую высокую оценку рецензируемой диссертационной работы.

Общая оценка работы. В целом диссертационная работа Хоссейна Аслама «Синтез, кристаллическая структура и свойства сложных оксидов со структурой перовскита на основе неодима, щелочноземельных и 3d-переходных металлов» по своей актуальности, новизне полученных результатов и уровню их обсуждения, степени достоверности является законченным исследованием, представляющим теоретический практический интерес. Выводы и заключения отражают основные достижения автора, аргументированы и обоснованы. Работа является завершенным исследованием, которое соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к кандидатским диссертациям, и заявленной научной специальности 02.00.04 - физическая химия.

Считаю, что автор работы, Хоссейн Аслам, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник
лаборатории нейтронных исследований вещества,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Проскурнина Наталья Владимировна

02 июня 2020 года

620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 18
эл. почта: proskurnina@imp.uran.ru
телефон: +7 (343) 378-38-75



Подпись Н.В.Проскуриной заверяю
Ученый секретарь ИФМ УрО РАН, к.ф.-м.н.

Арапова Ирина Юрьевна