

О Т З Ы В

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

Допиравание $NdMnO_{3-\delta}$ различными металлами-заместителями приводит к улучшению его электропроводящих свойств, что позволяет предполагать довольно широкие перспективы для практического применения данных материалов, в частности, в качестве твердого электролита топливных элементов. Диссертационная работа Хоссейна Аслама посвящена комплексному исследованию твердых растворов на основе сложных оксидов со структурой перовскита на основе $NdMnO_{3-\delta}$, допированных щелочноземельными и 3d-переходными металлами, а именно, решению проблем получения, определения областей устойчивого существования, особенностей кристаллической структуры, функциональных, в том числе, электротранспортных характеристик твердых растворов. Таким образом, в работе установлена взаимосвязь состава и структурных особенностей с электропроводящими свойствами материалов, которые могут быть использованы в ряде электрохимических устройств. Поэтому избранная тема диссертации, безусловно, **является актуальной**.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы. Она изложена на 123 страницах машинописного текста.

В первой главе диссертационной работы приводится анализ литературных данных, необходимый для раскрытия выбранной темы. На основании анализа литературных данных обоснованы выбор допиравших ионов и методы синтеза и аттестации; сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава диссертации посвящена описанию используемых экспериментальных методик. Использованные методы синтеза, методики исследования и программы обработки данных отвечают современным требованиям к постановке научного эксперимента. Представительный комплекс использованных в работе методов аттестации и их современное аппаратурное и программное оформление, квалифицированное применение **достаточны для решения поставленных в работе задач**.

Третья глава содержит основные результаты исследования кристаллической структуры изученных сложных оксидов $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$; $B = Mn, Fe, Co, Ni$; $x = 0, 0.25$) в интервале температур 25–1000 °C на воздухе. На основании результатов РФА и РСА определены кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки в зависимости от концентрации допанта и температуры. Установлено, что объем элементарной ячейки всех исследуемых образцов увеличивался с увеличением радиуса щелочноземельных металлов.

В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химических свойств сложных оксидов $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ ($A = Ba, Sr, Ca$; B

= Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25). Впервые получены температурные зависимости кислородной нестехиометрии для сложных оксидов $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25) на воздухе. Также впервые измерено термическое расширение в соединении $Nd_{0.75}Ba_{0.25}Mn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ (Fe, Co) методом дилатометрии, а для $Nd_{1-x}Ba_xMn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (x = 0.25, 0.5) и $NdNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ с помощью высокотемпературного рентгеноструктурного анализа. Термогравиметрический анализ $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25) показал, что данные сложные оксиды являются кислород-дефицитными, при этом значение кислородной нестехиометрии (δ) увеличивалось с повышением температуры и при допировании щелочноземельными металлами (Ba, Sr, Ca). Представленные результаты измерения проводимости и коэффициента Зеебека для $Nd_{1-x}A_xMn_{0.5}B_{0.5}O_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr, Ca; B = Mn, Fe, Co, Ni; x = 0, 0.25) в зависимости от температуры также выполнены впервые.

В пятой главе обсуждаются важные результаты проверки химической совместимости материала катода $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ и электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, а также впервые проведено тестирование симметричной ячейки $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ методом импедансной спектроскопии.

Несомненно, что полученные в работе **новые оригинальные результаты** в области физической химии оксидных соединений расширяют представления о взаимосвязи химического состава, структуры и свойств вещества, позволяют проводить целенаправленный поиск совместимых материалов твердых электролитов и электродов.

В ходе рассмотрения диссертации Хоссейна Аслама возникли следующие замечания и вопросы.

1. Комментарий к рисункам и таблицам, содержащими данные по параметрам кристаллической решетки:

а. На графиках температурных зависимостей параметров элементарной ячейки a , b , c и V (Рис. 4.6, 4.8) значения параметров α_a , α_b , α_c и α_V отличаются от соответствующих значений, приведенных в Таблицах 4.3, 4.4.
б. В таблице 4.5 для значений коэффициента термического расширения следовало указать множитель 10^{-6} вместо 10^6 .

с. Высокотемпературные рентгенографические измерения для образцов $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ и $NdNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ следовало проходить с шагом ~ 50 °C, а не 200 °C, для корректного определения параметров α_a , α_b , α_c и α_V в диапазоне температур 700 °C – 1000 °C.

2. Теоретический анализ температурных зависимостей проводимости и коэффициента Зеебека проводился в рамках упрощенной модели. В последнее десятилетие теоретический анализ проводимости в полупроводниковой области проводится в рамках двух механизмов – прыжкового механизма с переменной длиной прыжка и в модели малого поляронного радиуса. В первой модели при $T < \theta_D/2$ (θ_D – температура Дебая, которая определяется стандартным образом) температурная зависимость

проводимости описывается выражением $\sigma = \sigma_0 \exp[-(T^*/T)^{1/4}]$, где T^* - характеристическая температура. Знание T^* позволит определить плотность состояний на уровне Ферми, среднюю энергию прыжка полярона W_h и вероятное расстояние прыжка. При $T > \theta_D/2$ температурная зависимость проводимости описывается в модели малого поляронного радиуса ($\sigma = A/T \exp(-E_a/k_B T)$). Стандартным образом определяется энергия активации (энергия образования полярона) E_a .

Температурная зависимость коэффициент Зеебека описывается выражением $S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_s}{k_B T} + \alpha \right]$, где E_s – энергия активации, α - число для каждого состава. В случае одновременного выполнения условий $-\alpha < 1$ и $E_s < E_a$ проводимость должна описываться в модели малого поляронного радиуса. Предложенный здесь подход позволит получить дополнительную информацию о характеристиках исследуемых соединений.

3. В диссертации следовало, в частности, обсудить причину слабого влияния нестехиометрии, которая сильно зависит от температуры, на температурные зависимости (практически линейные) параметров кристаллической решетки α_a и α_v в $Nd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ и $NdNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ ю

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация Хоссейна Аслама **выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченное исследование** в области физической химии, в ходе которого получены новые и интересные с практической точки зрения данные по способам синтеза и физико-химическим характеристикам исследованных твердых растворов.

Научная новизна и практическая значимость работы: результаты работы вносят существенный вклад в понимание механизмов получения, особенностей строения и транспортных свойств твердых растворов на основе мanganитов неодима. Так, полученные диссидентом данные об особенностях синтеза указанных соединений, специфике кристаллической структуры в широком диапазоне температур и составов, термической устойчивости, параметрах электропроводности, могут быть использованы при создании материалов для электрохимических устройств.

Высокую достоверность и надежность полученных в работе результатов достигается за счет комплексного подхода с использованием различных методов, которые являются независимыми и дополняют друг друга, обеспечивается за счет систематического и обоснованного подхода к постановке эксперимента, уровня осмыслиения и обобщения результатов, соответствующего всем необходимым требованиям. Основные материалы диссертации были представлены в 4 статьях и 4 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. **Содержание выполненной диссертационной**

работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.

Таким образом, представленная к защите диссертация Хоссейна Аслама является законченной научно-исследовательской работой. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Диссертационная работа Хоссейна Аслама соответствует требованиям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней в УрФУ, а сам Хоссейн Аслам заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук

Валентин Яковлевич Митрофанов

620016, Россия, г. Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН,
ул. Амундсена, д. 101

vuam@mail.ru

+8 (912) 633 97 22.

Подпись доктора физ.-мат. наук В.Я.Митрофанова заверяю.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,
кандидат химических наук



Алексей Владимирович Долматов

03.06.2020.