

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»
199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., дом 7/9
Витальевич



04 сентября 2017

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Элкалаши Шимаа Ибрагим Абуেলাзм «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ для создания катодов твердооксидных топливных элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа ЭЛКАЛАШИ Шимаа Ибрагим Абуেলাзм относится к области физической химии неорганических материалов и посвящена исследованию фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что изучаемые оксиды являются одними из наиболее интересных, в смысле применения в качестве электродного материала для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Несмотря на большой объем уже полученной информации до настоящего времени нет полной ясности какие конкретные составы являются наиболее оптимальными для практического применения. Поэтому задача по систематическому изучению фазовых равновесий в системе, содержащей оксиды $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$, их кристаллической структуры в зависимости от состава, содержания кислорода как функции температуры, термического расширения, химических взаимодействий с материалами электролитов и проверка электрохимического поведения в электрохимических ячейках является несомненно, актуальной, а полученные результаты имеют научную и практическую значимость.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (100 источников). Она изложена на 109 страницах машинописного текста, включая 26 таблиц и 72 рисунка. В первой

главе представлены литературные данные, посвященные имеющимся сведениям о фазовых равновесиях в исследуемой системе и ее составляющих подсистемах, условиям получения, кристаллической структуре и свойствам. На основании обзора автором конкретизированы задачи исследования настоящей работы. Во второй главе представлены характеристики исходных веществ, приведены методики и условия синтеза сложных оксидов и экспериментальные методы исследования физико-химических свойств. Третья глава включает описание и обсуждение результатов по изучению фазовых равновесий в составляющих подсистемах: $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$, $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ и результирующей квазичетырехкомпонентной $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе. Определены области гомогенности твердых растворов во всех системах, типы искажений структуры перовскита и динамика изменения параметров элементарных ячеек и искажений в зависимости от состава. Выявлено образование сверхструктурного упорядочения обогащенных стронцием твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в области $0.6 \leq x \leq 0.95$ на примере оксида с $x = 0.8$. На основании совокупности полученных результатов построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе в котором выделено девять фазовых полей. В четвертой главе представлены результаты исследования физико-химических свойств сложных оксидов. Проведено подробное рассмотрение изменения содержания кислорода от температуры для многих составов, что позволило проанализировать возможное изменение степеней окисления железа и кобальта в оксидах. Получены значения термического коэффициента расширения, исследована химическая совместимость сложных оксидов различных составов с материалами широко используемых твердых электролитов, получены температурные зависимости электропроводности. Изменения соответствующих свойств обсуждены в контексте полученных данных о степенях окисления 3d-переходных металлов. В завершение проведены тестовые испытания сконструированных ячеек топливного элемента в материалом катода на основе $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Работа Элкалаши выполнена с использованием комплекса современных методов, включающих рентгенографический анализ, синхронный термический анализ, электронную микроскопию, измерение коэффициента термического расширения, электрических характеристик. Комплексный подход к исследованию, проведенному с использованием современного оборудования, определяет **несомненную научную новизну**

работы. Полученные данные надежны и достоверны, сделанные на их основе выводы и заключения обоснованы.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

- Фазовые равновесия в квазичетверной системе $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе;
- Границы областей гомогенности и структурные характеристики твердых растворов, образующихся в системах $\text{NdMeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrMeO}_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co), $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ и $\text{NdFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ – $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$;
- Зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co) и $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$;
- Зависимости термического расширения от температуры на воздухе оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$, значения КТР и результаты исследования химической совместимости сложных оксидов с материалом электролита;
- Зависимости общей электропроводности частично замещенных ферритов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$ от температуры на воздухе.

Практически значимыми результатами являются конструирование и аттестация топливных ячеек на основе $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ с использованием в качестве катодов оксидов $(\text{Nd,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$.

Все вышесказанное характеризует диссертацию Элкалаши как фундаментальную работу, в которой проведено комплексное исследование фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$. В результате установлено, что изученные сложные оксиды являются кислородно-дефицитными во всем исследованном температурном интервале, а величина кислородной нестехиометрии возрастает с увеличением температуры и содержания стронция и кобальта. Показано, что проводимость частично замещенных ферритов увеличивается с ростом концентрации допантов (Sr и Co) и может быть описана по механизму полярона малого радиуса. Показано, что величина КТР возрастает с увеличением концентрации стронция, замещающего неодим, и кобальта, замещающего железо в структуре оксидов. Сконструированы и аттестованы топливные ячейки с использованием сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ в качестве материала катода.

Диссертационная работа Элкалаши прошла апробацию на международных и российских конференциях (8 тезисов докладов). По результатам работы опубликовано 12 работ, в том числе 1 статья в российском журнале и 3 статьи в международных журналах.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. **Содержание выполненной диссертационной работы и ее выводы достаточно полно и точно отражены в автореферате.**

По тексту работы возникают некоторые вопросы:

1. Из текста работы не ясно как выбирали температуру и длительность отжига при проверке химической совместимости исследуемых оксидов с материалами твердых электролитов?
2. На наш взгляд не вполне понятным остается о факт, что при замещении неодима на стронций объем элементарных ячеек для $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ уменьшается (рис. 3.76), а для $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ – увеличивается (рис. 3.136)?
3. В работе отсутствует экспериментальное подтверждение факта наличия сверхструктурного упорядочения в оксидах $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ с большим содержанием стронция и небольшим содержанием железа. Насколько правомочным является выделение фазовой области VII на изобарно-изотермическом разрезе диаграммы состояния (рис. 3.30)?
4. С чем, по мнению автора, связано немонотонное изменение средней степени окисления 3d-переходного металла при изменении содержания стронция (рис. 4.6)?
5. Имеется ли корреляция значений коэффициентов термического расширения, рассчитанных из дилатометрических данных с изменением содержания 3d-переходных металлов в различных степенях окисления, которые можно получить из термогравиметрических измерений?

Приведенные вопросы не сказываются на общей положительной оценке работы Элкалаши, которая представляет собой законченное исследование, содержащее важные результаты, имеющие существенное теоретическое и прикладное значение.

Результаты работы могут быть интересны для практического использования в научных организациях и учебных заведениях, как при разработке методов получения различных оксидных материалов, так и в курсах лекций и постановке практических занятий для студентов по химическим направлениям подготовки. К таким учреждениям можно отнести Московский, Санкт-Петербургский, Тюменский государственные университеты, Уральский федеральный университет, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Новосибирский национальный исследовательский университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт неорганической

химии им. А.В.Николаева СО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, Иинститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГУП Уральский электрохимический комбинат (г. Новоуральск, Свердловской области), ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ» им. Акад. Е.И.Забабахина (г. Снежинск, Челябинской области).

Таким образом, представленная к защите диссертация Элкалаши 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. Работа соответствует требованиям п.9, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, соответствует паспорту специальности 02.00.04, а ее автор ЭЛКАЛАШИ Шимаа Ибрагим Абуелазм, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия» отрасли «Химические науки».

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором И.А.Зверевой.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 5 сентября 2017 года, протокол № 91.08/13-04-5.

Заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», доктор химических наук, профессор


Тойкка Александр Матвеевич

198504, г. Санкт-Петербург,
Университетский пр., д.26
Телефон: +78124284052,
E-mail: a.toikka@spbu.ru

д.х.н., профессор, профессор кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
Зверева Ирина Алексеевна

5 сентября 2017 г.

Личную подпись
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА
Н. И. МАШТЕПА

