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

Диссертационная работа Элкалаши Шимаа Ибрагим Абуелазм «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ для создания катодов твердооксидных топливных элементов» посвящена одной из злободневных проблем твердотельной электрохимии - исследованию свойств материалов для создания электрохимических устройств различного назначения. К настоящему времени установлено, что для создания твердооксидных топливных элементов наиболее перспективны сложные оксиды со структурой перовскита и ее производными. В ряду этих соединений, как наиболее интересные, исследователями отмечены бинарные оксиды $NdMeO_{3-\delta}$ и $SrMeO_{3-\delta}$, включающие ионы переменной валентности - железа и кобальта, для которых проведены некоторые исследования по содержанию кислорода при вариации внешних термодинамических параметров, электропроводности, термического расширения, химической совместимости с материалами электролитов. Представляется интересной возможность использования в качестве катодов твердых растворов замещения по А- и В-подрешеткам, однако информация в литературе недостаточна для формирования представлений об их кристаллохимических и функциональных свойствах. Настоящая работа призвана восполнить недостающую информацию о фазовых равновесиях и значимых функциональных свойствах квазибинарных твердых растворов и сложных твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ в квазичетверной системе $NdFeO_{3-\delta}$–$SrFeO_{3-\delta}$–$SrCoO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$. В связи с этим диссертационная работа Элкалаши Шимаа Ибрагим Абуелазм, несомненно, является ***актуальной.***

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 109 страницах, работа содержит 26 таблиц, 72 рисунка, список литературы из 100 наименований. В работе обоснована актуальность исследований, формулируются основная цель и задачи работы. Отмечены научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о публикации результатов исследований в зарубежной и российской научной печати и на научных конференциях различного уровня, в том числе и на международных, описана структура диссертации.

В работе обозначена цель исследований: систематическое изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе $NdFeO_{3-\delta}$–$SrFeO_{3-\delta}$–$SrCoO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$, установление взаимосвязи между химическим составом, структурой и функциональными физико-химическими свойствами изучаемых оксидов. Для достижения цели в предлагаемой работе были определены протяженности твердых растворов в квазибинарных системах $NdMeO_{3-\delta}$–$SrMeO_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co), $NdFeO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$ и дана их кристаллохимическая аттестация, установлены кристаллометрические данные сложного твердого раствора $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$, построено изобарно-изотермическое сечения $NdFeO_{3-\delta}$–$SrFeO_{3-\delta}$–$SrCoO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$ при 1373 K на воздухе. Для твердых растворов квазичетверной системы получена информация о кислородной

нестехиометрия и общей электропроводности как функция температуры. Кроме того, на основании исследования термической и химической совместимости оксидов $(Nd,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$ с материалами твердых электролитов ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$) сконструирована и аттестована модельная ячейка топливного элемента.

Для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы апробированные методы синтеза, термогравиметрического анализа, определения фазового состава и уточнения структурных параметров, электронно-микроскопические исследования, включающие методы высокоразрешающей и электронной дифракции, измерения проводящих свойств, термического расширения и химической совместимости оксидов на оборудовании новейшего поколения. Аттестованные экспериментальные методы исследования позволили получить ***обоснованную*** и ***достоверную*** информацию для решения поставленных в работе задач. Обработка полученных результатов проведена на основе общепринятых методов интерпретации данных.

В работе получены следующие ***новые*** результаты, имеющие существенную ***научную значимость***:

Проведено систематическое исследование фазовых равновесий, и построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния квазичетверной системы $NdFeO_{3-\delta}$–$SrFeO_{3-\delta}$–$SrCoO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$ при 1373 K на воздухе, определены области существования и структурные параметры твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co), $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$; получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для сложных оксидов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co) с $0.2\leq x\leq 0.95$ и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.0\leq x\leq 0.8$ и $0.3\leq y\leq 0.7$; получены зависимости общей электропроводности сложных оксидов $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.3\leq y\leq 0.7$ и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ с $0.3\leq x\leq 0.7$ от температуры на воздухе, исследована термическая и химическая совместимость сложных оксидов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ (Me=Fe, Co) с $0.6\leq x\leq 0.9$, $NdFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.3\leq y\leq 0.7$ и $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с $0.3\leq x\leq 0.8$ и $0.3\leq y\leq 0.7$ с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{3-\delta}$) от температуры на воздухе и проведена аттестация ячейки топливного элемента с использованием в качестве катодного материала сложных оксидов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (x=0.8 и y=0.3; 1.0).

Полученные результаты определяют перспективу их ***практического использования.*** Так, результаты исследования электропроводности, термического расширения и химической совместимости $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ с твердооксидными электролитами свидетельствуют о перспективе их использования при создании материалов катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов. и электрохимических устройств, в которых происходит обмен кислорода между твердой и газовой фазами. Следует отметить, что построенный в работе изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $NdFeO_{3-\delta}$–$SrFeO_{3-\delta}$–$SrCoO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$ является справочным материалом, и может быть использован при анализе других возможных сечений.

При ознакомлении с материалом диссертации и автореферата возникли следующие вопросы:

1. Подготовка образцов включала процедуру закалки на воздухе. В методике приготовления образцов не указано, в каких тиглях проводили отжиг и

закаливали образцы. В случае использования алундовых тиглей скорость закалки будет гораздо меньше описанной, поскольку в них образцы остывают гораздо медленнее, чем за две минуты. Проводили ли контрольные съемки рентгеновских дифрактограмм непосредственно при температуре 1373 К для аттестации фазового состава и расчета кристаллохимических параметров?

2. Сопоставление дифрактограмм $SrFeO_{3-\delta}$, $Nd_{0,05}Sr_{0,95}FeO_{3-\delta}$ и $Nd_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$ (рис.3. 3 и 3.6) говорит о сходном структурном мотиве этих оксидов. В работе сказано, что образец номинального состава $Nd_{0,05}Sr_{0,95}FeO_{3-\delta}$ двухфазен. Каковы доказательства его двухфазности?
3. Кристаллохимическое исследование двух изоформульных соединений $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ и $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ выявило противоположный характер изменения объема элементарной ячейки с ростом концентрации ионов стронция. Чем вызвано такое различие?
4. На рис. 3.3 и 3.15 объем элементарной ячейки $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ закономерно увеличивается с ростом температуры. Нелинейность этого изменения авторы объясняют увеличением средней степени окисления ионов кобальта. Однако наряду с этим фактором причиной отклонения от линейного закона Вегарда может быть кластеризация ионов-допантов, «…что приводит к возникновению микроскопических областей,…хотя на макроскопическом уровне твердый раствор кажется гомогенным» (А. Вест. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч.1.М.Мир, 1988.). Проводились ли исследования этой области составов методами электронной дифракции и просвечивающей микроскопии высокого разрешения, как это было сделано для составов с x=0,8?
5. Показано, что в системе $NdCoO_{3-\delta}$-$SrCoO_{3-\delta}$ существует ряд составов, обладающих сверхструктурой. Каковы доказательства выделения области (область VII) существования составов со сверхструктурой на изобарно-изотермическом разрезе диаграммы состояния системы $NdFeO_{3-\delta}$–$SrFeO_{3-\delta}$–$SrCoO_{3-\delta}$–$NdCoO_{3-\delta}$ при 1373К?

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. Полагаю, что недостаточно обоснован выбор температуры (1373К) для построения диаграммы фазовых равновесий квазичетверной системы, поскольку аттестацию топливных ячеек с участием исследуемых в работе сложных оксидов проводили при температуре не выше1123К.
2. К сожалению, в работе нет сопоставления полученных результатов по термической и химической совместимости полученных твердых растворов и соединений других составов, описанных в литературе, с материалами электролита. Такой сопоставительный анализ позволил бы продемонстрировать преимущества или недостатки составов в прикладном плане, свойства которых представлены в диссертации.

Диссертация ЭЛКАЛАШИ Шимаа Ибрагим Абуелазм является законченным научно-исследовательским трудом. В работе приведены научные результаты, позволяющие квалифицировать их как существенный вклад в решение одной из актуальных проблем физической химии и материаловедения катодных материалов для твердооксидных топливных элементов, перспективных в плане практического использования. Результаты работы могут найти приложение в фундаментальных разработках и материаловедческой практике. Материал, выносимый на защиту, является актуальным, обладает научной новизной, достоверностью и практической

значимостью. Рекомендации и выводы, сделанные в ней, не противоречат современным представлениям физической химии сложных оксидных соединений. Результаты диссертационного исследования представлены 12 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и обсуждены на 8 российских и международных научных конференциях. Публикации содержат основные положения диссертации. Автореферат в достаточной мере отражает основные идеи, результаты и выводы диссертационной работы. Полученные результаты позволяют решить поставленные задачи и достичь заявленной цели исследования, тема диссертации соотнесена с рубрикой научной специальности. Рассматриваемая работа «Фазовые равновесия, кристаллическая структура и свойства оксидов $Nd_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ для создания катодов твердооксидных топливных элементов» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Считаю, что автор диссертации, ЭЛКАЛАШИ Шимаа Ибрагим Абуелазм, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Красненко Т.И

Официальный оппонент:
Сведения об официальном оппоненте:
Красненко Татьяна Илларионовна,
доктор химических наук,
специальность 02.00.04 – физическая химия, профессор,
ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии твердого тела УрО РАН»

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Телефон: (343) 362-33-03
Факс: (343)374-44-95
Эл.почта: krasnenko@ihim.uran.ru

«30» августа 2017 г.

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:
Ученый секретарь Института химии твердого тела
УрОРАН, доктор химических наук

Денисова Т.А.

«30» августа