

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Абдуллаева Мирзы Мирфазиль оглу

**«Мо-содержащие перовскиты в качестве электродных материалов
симметричных ТОТЭ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия
твердого тела»

Диссертационная работа Абдуллаева Мирзы Мирфазиль оглу посвящена синтезу и исследованию высокотемпературных свойств Fe- и Мо-содержащих перовскитоподобных оксидов. С использованием широкого спектра современных методов исследования, автором проведена оценка их пригодности в качестве материала для симметричного твердооксидного топливного элемента (СТОТЭ).

Одним из направлений развития технологии ТОТЭ является создание так называемого симметричного СТОТЭ, в котором материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав. Это позволяет снизить энергозатраты при его производстве из-за уменьшения количества стадий термообработки, а также упростить решение проблемы графитизации анода при использовании углеводородного топлива. Требования к такому электродному материалу СТОТЭ достаточно жесткие, поскольку материал должен иметь термодинамическую устойчивость, высокую электропроводность, а также термомеханическую совместимость с материалом электролита как в восстановительной, так и окислительной атмосфере. Работы по исследованию таких материалов активно проводятся во всех ведущих мировых научных центрах. Учитывая вышесказанное,

диссертационная работа Абдуллаева М. М. посвященная поиску новых материалов для СТОТЭ на основе молибденсодержащих перовскитов, является сверхактуальной.

Диссертационная работа изложена на 112 страницах, содержит 62 рисунка и 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы из 123 наименований. Основное содержание диссертации изложено в 4 публикациях в международных научных журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science.

Научная новизна работы. Впервые получены перовскиты $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$ и $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, $x=0.2$ и 0.4 . Установлены параметры их элементарных ячеек, а для ряда составов методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры. Впервые получены данные по комплексу свойств новых оксидов, важных для их практического использования в качестве электродного материала СТОТЭ: устойчивость в восстановительной атмосфере и по отношению к реакции со стандартными материалами электролита ТОТЭ, термическое расширение в окислительной и восстановительной атмосфере, высокотемпературная электропроводность при различном pO_2 . Автором впервые предложен механизм генерации носителей заряда в полученных фазах в зависимости от температуры и pO_2 , а также механизм редокс реакций с участием молекулярного кислорода на ряде полученных оксидов.

Практическая значимость работы состоит в том, что подход, разработанный при получении $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$, может быть использован для синтеза новых оксидов со структурой перовскитов, обладающих совокупностью необходимых функциональных свойств. Кроме

того, обнаруженные корреляции между катионным составом А- и В-позиций, а также высокотемпературными свойствами, могут быть использованы в дальнейшем для целенаправленного синтеза материалов, обладающих смешанным типом проводимости.

Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации, а научные положения, выносимые на защиту, достаточно полностью отражены в опубликованных работах.

Полученные диссертантом результаты по исследованию физико-химических свойств оксидов на основе перовскита имеют как теоретическую, так и практическую значимость, так как дополняют сведения по влиянию химического состава перовскитоподобных оксидов на их функциональные свойства, важные для практического использования в качестве материала СТОТЭ.

По представленной диссертации имеются некоторые **вопросы и замечания:**

1. Автор пишет, что для синтеза сложных оксидов твердофазным методом в качестве прекурсора использовался Fe_2O_3 марки ЧДА с содержанием основного вещества ($> 99.999\%$). Это не совсем верно. Согласно ТУ этой марки Fe_2O_3 содержание основного вещества составляет 98.7%.

2. Соискатель синтезировал разные составы сложных оксидов двумя методами – твердофазным и золь-гель методом. Было бы желательным, если бы хотя бы один состав полученных оксидов был синтезирован обоими методами. Это необходимо для того, чтобы провести сопоставительный анализ их структурно-чувствительных свойств.

3. В работе явно не хватает исследований процессов диссоциации оксидов. По-видимому, на основании полученных данным можно было

рассчитать энергию активации процессов диссоциации, и сопоставить полученные данные с химической устойчивостью, в том числе в восстановительной атмосфере, а также взаимодействие сложных оксидов с электролитами.

4. В работе для оценки значений индекса кислородной нестехиометрии (δ) в полученных оксидах использован метод мессбауэровской спектроскопии. Для более детального анализа (δ) следовало получить среднюю формальную степень окисления Fe серии образцов после их высокотемпературной закалки во всем исследованном температурном интервале.

5. Автор во многих случаях констатирует факт того, что одни образцы являются гомогенными, другие наоборот – содержат примесные фазы. По-видимому, это связано с тем, что в работе отсутствуют сведения о фазовых равновесиях в исследованных системах.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальностей 1.4.1 – «неорганическая химия» и 1.4.15 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова и оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Абдуллаев Мирза Мирфазиль оглу заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук

главный научный сотрудник Центра коллективного пользования физическими методами исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН»

Кецко Валерий Александрович



16.06.2023



Контактные данные:

тел.: +7(916) 474-93-78, e-mail: ketsko@igic.ras.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

тел.: +7(916) 474-93-78, e-mail: ketsko@igic.ras.ru