

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Абдуллаева Мирза Мирфазиль оглу на тему: «Мо-содержащие перовскиты в качестве электродных материалов симметричных ТОТЭ»

по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия и 1.4.15 – Химия твердого тела.

Разработка материалов для преобразования химической энергии в электрическую без горения является актуальной и важно задачей. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными материалами для электрохимических генераторов. Особый интерес представляют симметричные ТОТЭ (СТОТЭ) т. к. в них материалы катода и анода имеют одинаковый химический состав, что упрощает технологию их изготовления. В диссертационной работе в качестве возможных электродных материалов для СТОТЭ исследованы твердые растворы $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$ и $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$. В работе исследованы: особенности фазообразования твердых растворов в окислительной и восстановительной атмосфере; высокотемпературное термическое расширение при разном парциальном давлении кислорода (pO_2); высокотемпературная электропроводность при разном давлении pO_2 и изготовлены симметричные ячейки перовскит/GDC/перовскит и исследованы их электрохимические характеристик при разном давлении pO_2 .

Цель настоящей работы – поиск новых электродных материалов СТОТЭ на основе Мо- и Fe-содержащих оксидов со структурой перовскита. Частичное

замещение катионов железа на Mg или Mo увеличивает устойчивость ферритов в восстановительной атмосфере. Кроме того, в таких оксидах в восстановительной атмосфере меняется тип проводимости с *p*- на *n*-, что способствует их высокой электропроводности.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 111 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 12 таблицы. Список литературы включает 123 наименования.

Во «Введении» сформулированы цель и задачи работы, а также обоснована актуальность исследования. В главе «Литературный обзор» приведены основные данные о разных типах топливных элементов (ТЭ), их недостатках и достоинствах. Приведены данные по структуре перовскита и ее основных типах искажения. Глава литературный обзор заканчивается выводами, в которых обобщены литературные данные о топливных элементах и сформулированы задачи исследования. В экспериментальной части описаны методы синтеза перовскитоподобных оксидов и методы их исследования.

Глава «Результаты и обсуждение» состоит из двух разделов. В первом разделе приведены экспериментальные данные о строении и свойствах твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5-0.8$, $y = 0.4-0.5$. Во втором разделе приведены экспериментальные данные о синтезе и высокотемпературных свойствах перовскитов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, ($x=0.0, 0.2$ и 0.4).

В результате выполненной работы впервые синтезированы новые 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 для электродных материалов симметричных ТОТЭ. Установлено их строение и зарядовое состояние катионов железа. Получены важные данные по комплексу свойств (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), важных для их практического использования в качестве электродного материала СТООТЭ. Предложен механизм генерации носителей заряда в полученных фазах, а также механизм редокс реакций с участием молекулярного кислорода для ряда синтезированных оксидов.

Полученные экспериментальные данные имеют практическую значимость т.к. синтезированные и охарактеризованные оксиды могут найти применение для электродного материала СТООТЭ. Разработанный метод синтеза $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$, может быть использован для получения новых перовскитных оксидов, обладающих необходимыми функциональными свойствами. Выявленные корреляции между катионным составом А- и В-позиций и высокотемпературными свойствами, могут быть использованы для целенаправленного синтеза материалов, обладающих смешанным типом проводимости.

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Все экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать следующие замечания:

1. В диссертации проведен высококачественный фазовый анализ синтезированных образцов и показано, что в некоторых случаях помимо основной фазы присутствует и малое количество примесной. Не понятно влияет ли наличие примесной фазы на основные свойства? При изменении состава в некоторых случаях меняется и искажение перовскитной структуры. Влияет ли искажение структуры на свойства полученных фаз?
2. Из текста диссертации не ясно какой была плотность керамики для измерения высокотемпературной электропроводности.
3. Синтез ряда перовскитов проводили в таблетках. При этом на первой стадии готовили таблетки диаметром $d=20$ мм, а на второй стадии диаметром $d = 8$ мм (стр. 41). Почему проводили синтез таким образом?
4. На стр. 86 отмечается, что катионный состав перовскитов $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, $x=0.0, 0.2$ и 0.4 , рассчитанный из результатов

уточнения их кристаллических структур, показывает, что содержание молибдена в них немного больше стехиометрического. Почему?

5. В тесте диссертации встречается выражение «химического расширения». Что это значит?
6. В диссертации имеются ряд опечаток и неточных выражений. Например, в тексте диссертации используется как шала Цельсия, так и Кельвина. На стр. 46 в предложении «Из данных РФА следует, что в качестве основной все образцы содержали фазу со структурой перовскита» пропущено слово «фазы».

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком уровне. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 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, а также 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

специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» и 1.4.15 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ЛАЗОРЯК Богдан Иосипович

Дата 20.06.2023

Контактные данные:

тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.su

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: blazoryak@gmail.com

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Лазорьяка

Б.И. удостоверяю:

