

ОТЗЫВ официального оппонента о диссертации
на соискание ученой степени химических наук
Абдуллаева Мирзы Мирфазиль оглу
на тему: «Мо-содержащие перовскиты в качестве электродных
материалов симметричных ТОТЭ»
по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия
твёрдого тела»

Исследования в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) активно проводятся во всем мире из-за высокой надежности, эффективности и производительности этих устройств, а также возможности использования в них широкого ряда топлив (водород, синтез-газ, метан и др.). Такая совокупность преимуществ обуславливают тот факт, что в современной научной литературе ТОТЭ занимают второе место по исследованиям среди остальных типов топливных элементов, уступая лишь твердополимерным аналогам. Как и для других типов топливных элементов, основа ТОТЭ (мембранно-электродный блок) представляет собой многослойную конструкцию, которая состоит из нескольких материалов, находящихся в тесном контакте друг с другом и выполняющих определенный ряд особых функций. Формирование такого мембранно-электродного блока является чрезвычайно сложной задачей, поскольку нанесение каждого слоя (электрода, электролита, буферного слоя, противоэлектрода) сопряжено с использованием индивидуальных высокотемпературных режимов, число которых может достигать 5 единиц или даже больше. Очевидно, что многократные обжиги являются затратными с экономической точки зрения; кроме того, при этом могут возникать локальные механические напряжения, приводящие к низкому выходу готовой продукции. Поэтому разработка так называемых симметричных (или квази-симметричных) ТОТЭ, в которых оба электрода (анод и катод) выполнены из одного и того же материала, является одним из возможных подходов, позволяющим сократить число технологических

операций. В этой связи настоящая диссертационная работа находится в современном русле исследований по тематике ТОТЭ и обладает высокой актуальностью для специалистов, работающих в областях высокотемпературной электрохимии, неорганического материаловедения и химии твердого тела.

Цель диссертации звучит как “поиск электродных материалов СТОВЭ на основе новых Мо- и Fe-содержащих оксидов со структурой перовскита”, однако реальная цель намного шире и заключается в выявлении фундаментальных взаимосвязей между составом таких перовскитов, их структурой и набором целевых характеристик, важных для практического применения. Стоит отметить, что эти взаимосвязи выполнены не только в рамках одного класса (например, на основе простого перовскита), но нескольких, включая различные фазы одинарного и двойного перовскита. Это позволяет систематизировать полученные данные и выявить общие тенденции и закономерности, правомерные для широкого класса производных материалов.

Обсуждая научную новизну работы, нужно отметить комплексный подход, в рамках которого синтезированы новые сложные оксиды нескольких концентрационных рядов: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.5-0.8$, $y = 0.4-0.5$), $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0, 0.05, \text{ и } 0.10$), $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mg}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.0, 0.05, \text{ и } 0.10$) и $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4$). Для каждой из этих фаз подобраны индивидуальные условия получения порошковых и керамических материалов, после чего исследованы их функциональные характеристики, включая химическую устойчивость, химическую совместимость с электролитными материалами, термическое поведение, электропроводность и электрохимическую активность. Причем сведения по большинству этих характеристик получены не только в окислительных условиях, но и восстановительных, что является важным для дизайна симметричных электродов. Отдельно хочется отметить, что часть выполненных исследований

направлена на выявление зарядового состояния катионов железа в исследованных оксидах; это не менее значимый научный результат, поскольку именно редокс-активность пар $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ определяет электротранспортные характеристики материалов в окислительных и восстановительных атмосферах соответственно. А значит, понимание факторов, способствующих сдвигу соотношения концентрации этих дефектов в ту или иную сторону, важно для целенаправленной настройки функциональных характеристик рассматриваемых ферритов или подобных сложнооксидных соединений.

Выносимые на защиту результаты, их обсуждение и интерпретация не вызывают сомнений, так как экспериментальные данные получены с применением современных и взаимно дополняющих физико-химических и электрохимических методов анализа. Например, увеличение динамики частичного восстановления ионов железа с одновременной десорбцией кислорода при нагревании подтверждено данными дилатометрии (рис. 29 диссертационной работы), термогравиметрии (рис. 30), электропроводности при различных парциальных давлениях кислорода (рис. 34). Помимо этого, достигнутые результаты не противоречат общим теоретическим принципам, что также является признаком их достоверности. Выводы, сформулированные в диссертации, полностью опираются на имеющиеся данные и их интерпретацию; они обоснованы и корректны.

Материалы диссертации прошли широкую экспертную оценку сообщества, что отражается в их представлении в качестве устных и стендовых сообщений на научных мероприятиях различного уровня, а также их опубликовании в виде статей в ведущих российских и международных журналах.

Автореферат диссертации соответствует самой диссертационной работе, отражая ее краткую суть. Текст этих работ написан грамотным научным языком, хотя и содержит небольшое число неточностей, которые, как я считаю, не имеет смысла выносить на обсуждение. Тем не менее, при

прочтении диссертационной работы и ее автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Для проведения дилатометрии и измерения электропроводности требуются керамические образцы высокой плотности. Однако в диссертационной работе отсутствуют данные о режимах спекания керамики и ее микроструктурных характеристиках (относительная плотность, общая пористость, размер зерен). Только на рис. 43 диссертационной работы представлены РЭМ-изображения, которые, по-видимому, относятся к синтезированным высокопористым порошкам. Какова была температура спекания керамики и какова была их плотность? Варьировалась ли относительная плотность образцов в зависимости от состава? Если да, то каким образом?

2. Для понимания того, могут ли быть использованы исследованные сложнооксидные материалы в качестве симметричных электродов, необходима оценка электрохимической активности таких электродов в восстановительных условиях. В диссертации достаточно детально обсуждено поведение электродов в отношении реакции восстановления кислорода, имеющей место в окислительных областях (или в областях с относительно высокими значениями парциальных давлений кислорода, рис. 57–62). Но результатов исследований в восстановительных условиях (например, в водородсодержащих) в диссертации не представлено, хотя об этом упоминается в разделе 2.2.10. Проводились ли подобные исследования и какие результаты при этом были получены?

3. На рис. 29 диссертационной работы представлены дилатометрические кривые четырех образцов (L2C8F5, L3C7F6, L55C45F5 и L5C5F6). При этом при переходе от воздушных условий к восстановительным (8%Н₂ в аргоне) для трех первых составов наблюдается закономерное химическое расширение в высокотемпературной области в силу частичного восстановления катионов железа и образования кислородных вакансий, а для

четвертого – наоборот – химическое сжатие. С чем может быть связан такой результат?

4. Сопоставление электрохимической активности различных электродов (например, рис. 40 и 48) корректно при близости их микроструктурных характеристик и качества межфазной (интерфейсной) области. Но различные электроды могут по-разному припекаться к электролиту, что вытекает даже из различных значений КТР. Поэтому хотелось порекомендовать в дальнейшем проводить оценку адгезии электродов и визуальный анализ поперечных срезов симметричных ячеек тем же РЭМ-методом.

5. Данные таблиц П1 и П2 трудно воспринимать и анализировать в силу их большого массива. Графическая форма на небольшой выборке была бы желательной.

6. Хотелось бы понимать, какой состав из всех исследованных диссертант считает наиболее оптимальным на основе совокупности его физико-химических и электрохимических свойств.

Указанные вопросы и замечания не умаляют значимости диссертационного исследования и не влияют на корректность сформулированных выводов. Поэтому считаю, что диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспортам по специальностям 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 ему ученой степени кандидата химических наук по

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН»

Медведев Дмитрий Андреевич

12.06.2023

Контактные данные:

тел.: +7 (343) 362-32-02, e-mail: dmitrymedv@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.05 – Электрохимия

Адрес места работы:

620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

тел.: +7 (343) 362-32-02, e-mail: dmitrymedv@mail.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН» (ИВТЭ УрО РАН) Д.А. Медведева удостоверяю:

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН,

кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна