

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «30» июня 2023 г. № 137

О присуждении Абдуллаеву Мирзе Мирфазиль оглу, гражданину Азербайджанской Республики, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Мо-содержащие перовскиты в качестве электродных материалов симметричных ТОТЭ» по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «19» мая 2023 г., протокол № 136.

Соискатель Абдуллаев Мирза Мирфазиль оглу, 1991 года рождения, в 2015 году окончил магистратуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, а в 2020 году окончил аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению 04.06.01 «Химические науки».

С сентября 2021 года по настоящее время соискатель работает преподавателем на кафедре химии и материаловедения Национальной Академии Авиации Азербайджана (Азербайджанская Республика, Город Баку, Мардаканский проспект 30, AZ1045).

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель - кандидат химических наук Истомин Сергей Яковлевич, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Официальные оппоненты:

Лазорьяк Богдан Иосипович – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета;

Кецко Валерий Александрович – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», главный научный сотрудник центра коллективного пользования;

Медведев Дмитрий Андреевич – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН», заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, из них по теме диссертации - 9, в том числе 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.1 – «Неорганическая химия» и 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. Istomin S. Ya, Morozov A. V., **Abdullayev M. M.**, Batuk M., Hadermann J., Kazakov S. M., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Antipov E. V. High-temperature properties of (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-δ} perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC // Journal of Solid State Chemistry. - 2018. - №258. - P. 1-10. IF– 3.498 (WoS). Доля участия – 25%.
2. Морозов А. В., Истомин С. Я., Стребков Д. А., Лысков Н. В., **Абдуллаев М. М.**, Е. В. Антипов Е. В. Новые электродные материалы симметричного твердооксидного топливного элемента на основе перовскитов (La,Ca)(Fe,Co,Mg,Mo)O_{3-δ} // Электрохимия. - 2020. - №2. - С. 1-11. IF– 1.351 (WoS). Доля участия – 35%.
3. **Абдуллаев М.М.**, Истомин С.Я., Соболев А.В., Пресняков И.А., Антипов Е. В. Синтез и исследование оксидов (Sr,La)₂FeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} со структурой двойного перовскита // Журнал неорганической химии. - 2019. - №6. - С. 572-580. IF – 1.667 (WoS). Доля участия – 35%.
4. **Abdullaev M. M.**, Lyskov N. V., Istomin S. Ya., Antipov E. V. High-temperature electrical conductivity and electrochemical activity in oxygen redox reaction of La-doped

$\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2022. - №26. - P. 2771-2779.

IF – 2.647 (WoS). Доля участия – 35%.

На диссертацию и автореферат поступило 2 дополнительных отзыва, оба положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что

- Лазоряк Богдан Иосипович является специалистом в области химии твердого тела, кристаллической структуры оксидных материалов;
- Кецко Валерий Александрович является специалистом в области химии твердого тела, в том числе в вопросах кислородного обмена между твердой и газовой фазами в перовскитоподобных оксидных материалах;
- Медведев Дмитрий Андреевич является специалистом в области материалов для высокотемпературных электрохимических устройств, включая твердооксидные топливные элементы.

Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации. Публикации оппонентов посвящены направленному синтезу новых неорганических материалов, изучению их кристаллической структуры и физико-химических свойств, включая высокотемпературные свойства, важные для их практического использования в качестве компонентов высокотемпературных электрохимических устройств.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно - квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложены составы Mo- и Fe-содержащих перовскитов, которые могут стать перспективными электродными материалами симметричного ТОТЭ; разработан подход, состоящий во введении нескольких различных по своей химической природе В-катионов в состав оксидов со структурой перовскита, который позволяет целенаправленно менять их физико-химические свойства, важные для практического использования в качестве электродных материалов симметричного ТОТЭ.

Помимо этого, были получены следующие частные результаты:

1. Определены параметры элементарных ячеек новых перовскитов $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Mo,Mg})\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, $x=0.2$ и 0.4 , а для ряда составов

методом Ритвельда уточнены кристаллические структуры. При помощи мессбауровской спектроскопии установлено зарядовое состояние катионов Fe в полученных перовскитах.

2. Показано, что введение в состав В-позиции $(La,Ca)FeO_{3-\delta}$ катионов Mg и Mo в $La_{1-x}Ca_xFe_{1-y}(Mo,Mg)_yO_{3-\delta}$ способствует тому, что диапазон возможного изменения кислородного содержания перовскитной фазы с ростом температуры сужается. Это приводит к решению проблемы высокого КТР Fe-содержащих оксидов, делает материалы термомеханически совместимыми со стандартными материалами электролита ТОТЭ и повышает их термодинамическую устойчивость. Однако при этом происходит снижение электропроводности из-за уменьшения числа связей Fe-O-Fe, приводящее к нарушению путей миграции носителей заряда.

3. Показано, что в двойных перовскитах $Sr_{2-x}La_xFeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, $x=0, 0.2$ и 0.4 в зависимости от степени гетеровалентного замещения катионов Sr^{2+} на La^{3+} меняется концентрация кислородных вакансий. Это приводит к различному механизму реакции восстановления кислорода, его переключению на ТФГ в случае богатого La состава $x=0.4$. При этом процессы обмена кислорода на поверхности $Sr_2FeCo_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ остаются затрудненными и, следовательно, частичное замещение катионов Fe на Co в популярном электродном материале симметричного ТОТЭ $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ (SFM) полностью не решает эту проблему.

Практическая значимость работы состоит в том, что ряд полученных перовскитов может быть предложен в качестве электродного материала СТТОТЭ. Подход, успешно 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 именно соотношением между катионами Ca(Sr) и La в А-подрешетке, определяющим степень окисления катионов Fe и кислородное содержание перовскита, а также степенью замещения катионов Fe в В-позиции на Co, Mo и Mg и высокотемпературными свойствами (химическое расширение, электропроводность и активность в реакции восстановления кислорода), могут быть использованы в дальнейшем для целенаправленного синтеза материалов, обладающих смешанным типом проводимости.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о личном вкладе автора в научные представления в области неорганической химии и химии твердого тела и содержат новые научные результаты, а именно:

1. Введение в состав $(La,Ca)FeO_{3-\delta}$ одновременно катионов Mg^{2+} и Mo^{6+} позволило получить новые оксиды $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$, кристаллизующиеся в ромбически искаженном варианте структуры перовскита. Ряд составов демонстрирует шахматное упорядочение катионов в В-позиции в пределах наноразмерных доменов.

2. Анализ высокотемпературного термического расширения на воздухе и в восстановительной атмосфере, химической активности перовскитов $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$ по отношению к реакции с GDC и YSZ, устойчивости в восстановительной атмосфере, показывает, что они термомеханически совместимы с электролитом GDC и могут быть использованы в качестве электродного слоя, нанесенного на него; демонстрируют устойчивость при $900^\circ C$ в восстановительной атмосфере, а также при циклической смене атмосферы с окислительной на восстановительную и обратно.

3. $(La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-\delta}$ демонстрируют *p*-тип проводимости на воздухе, который сменяется на *n*-тип в восстановительной атмосфере. При этом общая электропроводность резко возрастает: для $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5}Mg_{0.2625}Mo_{0.2375}O_{3-\delta}$ от 0.5 См/см до 10 См/см при 1173К при переходе от воздушной атмосферы к среде Ar/H₂ (8%).

4. Поляризационное сопротивление интерфейса электродный материал/электролит GDC на воздухе удается существенно снизить при частичном замещении катионов Fe на Co: при 1173К для состава $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.5}Mg_{0.2625}Mo_{0.2375}O_{3-\delta}$ оно составляет 2.7 Ом·см², тогда как для $La_{0.3}Ca_{0.7}Fe_{0.45}Co_{0.05}Mo_{0.25}Mg_{0.25}O_{3-\delta}$ 1.2 Ом·см². Co-содержащие составы термомеханически совместимы с электролитом GDC, а также проявляют устойчивость в восстановительной атмосфере и показывают приемлемые величины электропроводности на воздухе и в атмосфере Ar/H₂.

5. Новые сложные оксиды $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, ($x = 0.2, 0.4$, $\delta \approx 0.03-0.15$) имеют структуру кубического двойного перовскита с частичным упорядочением Fe(Co) и Mo по B-позициям. Изучение поведения перовскитов в восстановительной атмосфере выявило понижение устойчивости к восстановлению при уменьшении содержания La ($x = 0.4 \rightarrow 0$).

6. Высокотемпературная электропроводность, а также активность материалов $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ в реакции восстановления кислорода, коррелируют со степенью окисления катионов Fe в них и концентрацией кислородных вакансий. Так электропроводность $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ на порядок величины выше, чем $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$. Активность $\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.85}$ в реакции восстановления кислорода на воздухе ограничена медленной кинетикой кислородного обмена, тогда как меньшая концентрация кислородных вакансий в $\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{FeCo}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{5.97}$ приводит к смещению реакции восстановления кислорода на трехфазную границу газовая фаза/электродный материал/электролит.

На заседании 30 июня 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Абдуллаеву Мирзе Мирфазиль оглу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них докторов наук по специальности 1.4.1 - «Неорганическая химия» – 10 человек; 1.4.15 – «Химия твердого тела» – 9 человек, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 21, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Зам. председателя совета,
д.х.н., член-корр. РАН

Шевельков А.В.

Ученый секретарь совета,
к.х.н.

Хасанова Н.Р.