

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Скутиной Любови Сергеевны

«Физико-химические свойства двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) и композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Топливные элементы (ТЭ) – устройства для прямого преобразования химической энергии топлива в электроэнергию на основе электрохимических процессов имеют высокие КПД, поэтому их роль в энергетике быстро растет. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – разновидность ТЭ, которые могут использовать в качестве топлива природный газ, что дает им большое преимущество перед другими видами подобных устройств. Одним из важных направлений повышения эффективности ТОТЭ является разработка новых анодных материалов с высокой проводимостью, низким поляризационным сопротивлением, химически инертных по отношению к материалу электролита и совместимых с ним по тепловому расширению.

Диссертационная работа Скутиной Л.С. посвящена изучению двойных перовскитов  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ) и композитов на их основе в свете возможного использования в качестве анодных материалов ТОТЭ. Интерес к указанным материалам связан с высокой электронной проводимостью оксидов на основе молибдата стронция в восстановительных условиях. Работа предполагает получение экспериментальных данных о физико-химических особенностях ряда молибденсодержащих оксидов и композитов на их основе. Это позволит оценить применимость этих материалов для изготовления анодов, что делает тематику диссертации **актуальной**. Отдельные этапы работы были поддержаны грантом Российского фонда фундаментальных исследований и договорами в рамках реализации постановлений Правительства, что дополнительно подтверждает ее актуальность.

Суть исследований состояла в синтезе оксидов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15, 0.25$ ) а также композитов  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн.%  $\text{SrMoO}_4$  ( $x = 15, 30$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$  мольн.%  $\text{NiO}$  ( $x = 15, 50, 70, 85$ ); изучении закономерности изменения их фазового состава, стабильности по отношению к составу газовой фазы и материалу электролита, микроструктурных, термических и транспортных свойств в зависимости от концентрации допанта или доли второго компонента композита, в окислительных и восстановительных условиях. Для синтеза

материалов, наряду с традиционным твердофазным методом, использовался метод пиролиза органическо-солевых композиций, при котором гомогенность распределения катионов достигается на стадии получения раствора, а окислительно-восстановительная реакция между нитратами исходных солей и органическим топливом сопровождается самовозгоранием реакционной смеси. В работе установлено, что интенсивность самовозгорания зависит от вида и содержания органического компонента и может оказывать заметное влияние на состав продуктов синтеза.

В работе использован широкий набор современных методов, без которых невозможно решение поставленных задач. Для анализа фазового состава полученных материалов использовался метод рентгеновской дифракции. Морфология оксидов и равномерность распределения катионов исследовались методом сканирующей электронной микроскопии в комбинации с энергодисперсионной спектроскопией. Изменение линейных размеров керамических образцов при нагреве и охлаждении на воздухе и в водородсодержащей газовой среде изучали методом дилатометрии. Полученные данные позволили оценить термомеханическую совместимость исследуемых материалов с материалом электролита. Метод дилатометрии был также использован для уточнения температуры фазовых переходов. Термогравиметрический анализ использовался для изучения процессов кислородного обмена образцов с газовой фазой в режиме нагрева/охлаждения на воздухе и в восстановительных атмосферах, а также при изучении взаимодействия оксидных материалов с углекислым газом. Измерения электропроводности керамических образцов в зависимости от температуры на воздухе и в газовой смеси, содержащей водород, проводили четырёх-контактным методом на постоянном токе.

Все указанные эксперименты выполнялись на сертифицированном оборудовании. При необходимости проводились несколько серий экспериментов. Обработка полученных данных производилась на основе известных физико-химических законов с учетом погрешностей. Большинство результатов подтверждалось независимыми методами. В частности, оценку стабильности материалов в среде углекислого газа проводили с помощью термогравиметрии и рентгенофазового анализа. Термические свойства материалов изучали с использованием термогравиметрии и дилатометрии. Все это обеспечивает **достоверность** полученных результатов и **обоснованность** сделанных утверждений.

Подробный анализ литературных данных, касающихся изучения молибденсодержащих двойных перовскитов, позволил автору определить

белые пятна в данной области, сформулировать задачи исследования и хорошо спланировать работу, в результате которой получен ряд важных результатов.

Идентифицирован состав  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ , стабильный при высокой температуре, как в атмосфере воздуха, в отличие от  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ , так и в водородсодержащих средах, в отличие от  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ , а также химически и термически совместимый с материалом электролита  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

Установлена температура фазового перехода  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$  из тетрагональной модификации в кубическую.

На примере  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  мольн.% NiO показано влияние условий синтеза на микроструктуру композитов и их функциональные свойства (электропроводность, устойчивость в среде углекислого газа и каталитическую активность по отношению к окислению углеводородов).

Установлены составы композитов, в которых реализуется перколяция высокопроводящей фазы и достигается высокая электропроводность в восстановительной среде: 30 мольн. %  $\text{SrMoO}_3$  (18 об. %  $\text{SrMoO}_3$ ) и 85 мольн. % Ni (32 об. % Ni).

Неожиданным результатом является обнаруженное в работе химическое сжатие образцов во время изотермической выдержки в среде 50% $\text{H}_2/\text{Ar}$ . По мнению автора эффект связан с высвобождением кислорода из решетки при восстановлении. Однако удаление кислорода из решетки оксидов, как правило, сопровождается ее расширением, если это не связано с фазовым переходом или разложением материала. Поэтому обнаруженный эффект представляет значительный интерес и требует дальнейшего изучения.

Важным результатом работы является обнаруженная автором стабильность в среде углекислого газа композита  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$  моль % NiO, полученного методом пиролиза, в то время как аналогичный по составу композит, полученный твердофазным методом, взаимодействует с  $\text{CO}_2$  с образованием карбоната стронция. Стабильность первого материала объясняется тем, что частицы никеля равномерно распределяются по всему объему и выступают в качестве защитного слоя для перовскитной фазы, которая в чистом виде взаимодействует с  $\text{CO}_2$ . Данная находка может иметь значительную **практическую ценность**, подобный прием может быть использован для защиты материалов от коррозии. Другим практически важным результатом может служить предложенный автором для использования в качестве коллекторного слоя анода ТОТЭ композит –  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$  мольн. %  $\text{SrMoO}_4$ . Выбор сделан на основе высокой электропроводности и приемлемых термомеханических характеристик данного материала.

Результаты работы широко представлены в докладах на российских и международных научных конференциях, опубликованы в 8 статьях в рецензируемых научных журналах. В числе публикаций обзор по молибдатам  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}$ ) со структурой двойного перовскита, вышедший в журнале *Materials*. Все это свидетельствует о хорошем знании автором предмета исследования и его высокой квалификации.

Диссертация и автореферат хорошо оформлены и содержат необходимое количество иллюстраций. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, тема которой соответствует заявленной научной специальности. При ознакомлении с содержанием работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе 2.10 Исследование каталитической активности в реакции окисления углеводородного топлива, оценка степени зауглероженности материалов после испытаний диссертации не указан расход газовой смеси при выполнении экспериментов. Это не позволяет адекватно оценить результаты измерений после выдержки катализаторов при указанной температуре в течение 15 и 180 минут. Невозможно даже понять достаточное ли для восстановления никеля количество газа прошло через катализатор за указанное время.

2. Стр. 67 диссертации: «Поскольку объем элементарной ячейки перовскитной формы  $\text{SrMoO}_3$  гораздо меньше по сравнению с шеелитной  $\text{SrMoO}_4$  (таблица 3.7), необходимо понимать как окислительно-восстановительные процессы будут влиять на размеры образца». Автор и дальше в диссертации большое внимание уделяет этому различию. Согласно данным в таблице 3.7, объем элементарных ячеек  $\text{SrMoO}_3$  и  $\text{SrMoO}_4$  различается более чем в 5.5 раз, однако, это не означает такого различия в плотности оксидов. Для убедительности сравнения было бы целесообразно привести в таблице число формульных единиц, содержащихся в элементарной ячейке, а лучше всего – рентгеновскую плотность материалов.

3. Стр. 89 диссертации: «Так, на термогравиметрической кривой (рисунок 3.48) можно выделить 2 участка потери массы образца, граница которых лежит примерно в области 450 °С. Первый участок относится к процессу удаления адсорбированных газов, а второй связан с образованием кислородных вакансий». На рисунке видно, что при нагреве на первом участке образец теряет почти 15% веса. О каких адсорбированных газах может идти речь? Почему на рисунке 3.49, где представлены аналогичные данные, полученные при нагреве в среде 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  нет подобного первого участка?

4. Стр. 97 диссертации: «Оценивая результаты измерения массовой доли С в образцах (таблица 3.18), следует отметить, что все используемые материалы, содержали малое

количество углерода, который мог образоваться после выгорания картофельного крахмала, либо после каталитических измерений в результате реакций 1.11–1.13.» Образование углерода на поверхности катализатора – важный вопрос, определяющий применимость материала. Нельзя ссылаться на возможность его образования после выгорания крахмала. Это нужно подтверждать.

5. Здесь же: «В любом случае, столь небольшое содержание углерода не должно повлиять на дальнейшую работу катализаторов или анодных материалов при использовании углеводородов в ТОТЭ». Если определяемые количества углерода образовались за три часа на исходно окисленном катализаторе, нельзя утверждать, что углерод, образовавшийся за три тысячи часов, не мешает работе анодов.

6. На стр. 15 автореферата автор пишет: «...величина удельной электропроводности в среде 3%  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  составляет  $36.6 \text{ См см}^{-1}$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .» в данном случае приводятся условия, однозначно характеризующие восстановительную способность среды. Однако местами в автореферате и диссертации не указывается влажность смеси. В частности, на той же стр. 15 автореферата автор пишет: «При изотермической выдержке при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (участок рисунка 8а, обозначенный \*) образец подвергается сжатию, которое не достигает постоянной величины даже после 3 ч подачи смеси 50%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .» Восстановительная способность водородсодержащих газовых смесей зависит от соотношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , поэтому в данном случае смесь  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , если ее влажность не нормирована, может вызывать восстановительное разложение материала, которое и сопровождается продолжительным изменением контрольного параметра.

7. Вывод 4 в автореферате и диссертации: «Установлено, что двойные перовскиты  $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.15$  и  $0.25$ ) во всем интервале составов являются не однофазными». Термин «двойной перовскит» применим не к материалу, а к структуре. Двойной перовскит не может быть не однофазным.

8. В автореферате и диссертации неправильно указан том публикации автора в *Journal of Alloys and Compounds* (ссылки 6 и 117, соответственно). Вместо 48 должно быть 748.

Высказанные замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения

диссертации. Полученные результаты опубликованы в печати. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия и удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор Скутина Любовь Сергеевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 физическая химия.

Официальный оппонент

Патракеев Михаил Валентинович

доктор химических наук по специальности 02.00.21 («Химия твердого тела»)

ФГБУН Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

главный научный сотрудник

лаборатории оксидных систем

тел.: (343)3623164

e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru

29 октября 2021 года

Подлинность подписи М.В. Патракеева удостоверяю

Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,

кандидат химических наук

Е.А. Богданова

