

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Скутиной Любови Сергеевны

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Sr_2MMoO_6 (M = Mg, Ni, 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

Диссертационная работа Скутиной Любови Сергеевны посвящена исследованию физико-химических свойств двойных перовскитов молибдатов стронция и композитов на их основе. Указанные материалы могут использоваться в качестве анодных электродов в твердооксидных топливных элементах. Особое внимание уделяется исследованию таких функциональных свойств, как структура, фазовый состав, микроструктура, химическая совместимость с материалами электролитов, термические и электротранспортные свойства, степень конверсии углеводородов в реакции их селективного окисления на данных материалах и степень зауглерожности.

Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку на сегодняшний день проблема поиска анодного материала, способного функционировать в среде природного газа, остро стоит перед научным сообществом. Исследуемые соединения могут выступать как альтернатива традиционно используемой Ni-YSZ керамике, которая подвергается зауглероживанию и отравлению серой, а также не совместима с электролитом на основе галлата лантана, обладающим более высокой проводимостью по сравнению с электролитом YSZ.

Многосторонний анализ литературных источников показывает, что исследование основных характеристик анодных материалов зачастую не является комплексным, а затрагивает только определенные аспекты. Для многих соединений авторы не приводят значения КТР в восстановительных средах, а также отсутствуют данные по устойчивости соединений на воздухе или в восстановительных средах, в том числе и в атмосфере природного газа. Диссертационная работа Скутиной Л.С. в достаточной мере отражает основные характеристики заявленных материалов, а также предлагает альтернативные пути решения выявленных недостатков. Применённые в данном исследовании современные экспериментальные методы полностью соответствуют решённым с их помощью задачам.

Диссертационная работа оформлена на 112 страницах и содержит введение, экспериментальную часть и обсуждение. Основное содержание отражено в 8 статьях, индексируемых базами Scopus и Web of Science. **Ценность работы** также обосновывается включением результатов исследования в проекты, поддержанные договорами №№ 02.G 25.31.0198 и 14.Z50.31.0001 в рамках реализации постановлений Правительства №№ 218 и 220, а также грантом Российского фонда фундаментальных исследований (18-33-00544 мол_а).

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

1. Впервые синтезированы системы с определенным соотношением катионов в позиции В: $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ ($x = 0.05, 0.15, 0.25$); а также композиты: $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$ мольн.% SrMoO_4 ($x = 0, 15$ и 30), $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$ мольн.% NiO ($x = 0, 15, 50, 70$ и 85).

2. Впервые для указанных материалов исследованы структура, окислительно-восстановительная устойчивость, электротранспортные и термические свойства.

3. Впервые для двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ продемонстрированы основные недостатки, связанные с высокими значениями КТР в восстановительных средах и механической нестабильностью.

4. Впервые описано влияние метода синтеза композита $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мольн. % NiO на микроструктуру, электропроводность, устойчивость в среде углекислого газа и каталитическая активность по отношению к окислению углеводородов.

5. Впервые исследованы каталитические свойства материалов состава $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$ мольн.% SrMoO_4 , $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мольн.% $\text{NiO}(т)$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мольн.% $\text{NiO}(р)$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ в реакции селективного окисления модельного природного газа кислородом; дана оценка их степени зауглероженности и фазового состава после испытаний.

Материал диссертации изложен ясно и последовательно. Формулы, таблицы и рисунки оформлены в соответствии с правилами. Автореферат содержит в себе все ключевые моменты диссертационной работы.

По диссертации и автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1. В тексте имеются опечатки, так на стр. 19 вместо «хелатный агент» присутствует «халатный агент» .
2. В литературном обзоре присутствуют копии рисунков из статей в международных журналах с обозначением осей на английском языке, что несколько непривычно.
3. Автору нужно было обосновать, почему в качестве базовой реакции была выбрана реакция окисления природного газа, а не паровая конверсия, что более традиционно.
4. В случае реакции окисления метана в синтез-газ на никель-содержащих катализаторах необходимо иметь в виду, что кислород расходуется во входной части слоя на полное окисление метана (экзотермическая реакция на NiO), а в основной части идут эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии на металлическом никеле. Это приводит к наличию градиента температуры по слою катализатора- завышению во входной и падению в остальной, а также вариации химического состава катализатора, что осложняет интерпретацию каталитических свойств.
5. В экспериментальной части нужно было указать расход реакционной смеси, что нужно для оценки времени контакта.

6. Рентгеноструктурный анализ был использован только для оценки параметров элементарных ячеек и соотношения фаз, в то время как размеры областей когерентного рассеяния (доменов) не приведены. Учитывая важность плотности межфазных/межзеренных границ для транспортных характеристик таких систем, это также стоило бы сделать.

Отмеченные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Считаю, что диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Скутина Любовь Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Главный научный сотр. Отдела гетерогенного катализа ФИЦ Институт катализа СО РАН
им. Г.К. Борескова
д.х.н., профессор


Садыков Владислав Александрович

« 21 » октября 2021
630090 г. Новосибирск
Пр. Академика Лаврентьева 5, +7 383 330-87-63
sadykov@catalysis.ru

Подпись Садыкова В.А заверяю



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИК СО РАН
К. Х. Н. КАЗАКОВ М.О.