

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 синтезу и исследованию высокотемпературных свойств двойных перовскитов на основе допированного катионами Mg и Fe $Sr_2NiMoO_{6-\delta}$, а также их композитов с $SrMoO_4$ и NiO. При использовании широкого спектра современных методов исследования, автором проведена оценка их пригодности в качестве анодного материала твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ).

ТОТЭ представляют собой один из наиболее перспективных типов электрохимических генераторов энергии для создания стационарных энергоустановок различной мощности благодаря возможности использования различного углеводородного топлива, высоким скоростям протекания электродных процессов, а также возможности использования в качестве электродов материалов, в состав которых не входят дорогостоящие благородные металлы. Использование стандартного анодного материала ТОТЭ на основе кермета Ni-YSZ ограничено при использовании в качестве топлива углеводородов. Альтернативой являются двойные молибденсодержащие перовскиты состава $A_2BMoO_{6-\delta}$, A – щелочноземельный катион, B – катион Mg^{2+} или d-металл, обладающие совокупностью

высокотемпературных свойств, которые позволяют их использовать в ТОТЭ с топливом на основе углеводородов. Работы по исследованию таких материалов активно проводятся во всех ведущих мировых научных центрах. Поэтому диссертационная работа Скутиной Л.С., посвященная поиску новых анодных материалов ТОТЭ на основе двойных молибденсодержащих перовскитов, имеет высокую актуальность. Актуальность работы также подтверждается и тем, что она проводилась в рамках грантов РФФИ и ФЦП.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и представлена в виде рукописи на 112 страницах, включает 25 таблиц, 75 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы из 124 наименований. Основное содержание диссертации изложено в 8 публикациях в международных научных журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, подавляющее большинство которых принадлежит квинтилю Q1.

Научные публикации и автореферат полностью отражают содержание и основные выводы диссертации, а научные положения, выносимые на защиту, достаточно полно отражены в опубликованных работах.

Полученные диссертантом результаты по исследованию физико-химических свойств двойных оксидов, а также композитов на их основе, имеют как теоретическую, так и практическую значимость, так как дополняют сведения по влиянию катионных замещений и состава композитов, а также методов синтеза на функциональные свойства оксидных материалов, которые могут найти применение в качестве анодного материала ТОТЭ.

Положительно характеризуя работу в целом, имеются следующие замечания и вопросы:

1. В работе отсутствуют результаты исследования катионного состава однофазных образцов двойных перовскитов каким-либо локальным методом, например, методом локального рентгеноспектрального анализа. Эти данные были бы особенно важны в случае двойных молибденсодержащих перовскитов, так как используемый в качестве исходного вещества молибдат аммония при разложении дает летучий при высокой температуре оксид MoO_3 . Это означает, что катионный состав перовскитов может отличаться от номинального.
2. К сожалению, в работе не приведены данные по анализу кислородного содержания полученных фаз. Химический анализ кислородного содержания в случае никель- и молибденсодержащих перовскитов можно было бы провести методом обратного иодометрического титрования. Данные по кислородному составу могли бы помочь при интерпретации результатов высокотемпературных исследований – дилатометрии и электропроводности.
3. При анализе симметрии кристаллической решетки полученных перовскитов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ при комнатной температуре диссертант, к сожалению, не приводит результаты анализа расщепления субъядерных рефлексов и возможного присутствия сверхструктурных отражений для того, чтобы подтвердить ту или иную пространственную группу. Например, отсутствуют доказательства того, что для $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_{6-\delta}$ реальная симметрия кристаллической решетки триклинная. Результаты уточнения структуры методом Ритвельда не могут быть исчерпывающим доказательством, тем более, что уточнение проведено на многофазном образце и в тексте диссертации, к сожалению, отсутствуют такие важные сведения, как межатомные

расстояния в структуре. Последние, наряду R-факторами, позволяют оценить качество структурной модели.

4. Из анализа данных высокотемпературной рентгенографии и дилатометрии диссертант делает вывод о наличии фазовых переходов у $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, $x=0.25$, 0.5 и 0.75 . Если с переходом из тетрагональной фазы в кубическую для $x=0.25$ и 0.5 можно согласиться, то вывод о наличии сразу двух переходов для $x=0.75$ вызывает сомнения. Во-первых, почему переход из триклинной структуры пр.гр. I-1 в тетрагональную пр.гр. I4/m может являться фазовым переходом первого рода? Во-вторых, на рис. 3.8 показана эволюция выборочных рефлексов (к сожалению, отсутствуют индексы этих рефлексов, что затрудняет понимание их поведения с ростом температуры). В тексте указано, что для рефлекса на рис. 3.8а (это должен быть рефлекс (200) в кубическом перовските) наблюдается четыре отражения при 25°C . К сожалению, видно только два дуплета (излучение CuK_α), а для того, чтобы показать, что их действительно четыре, необходимо было привести данные полнопрофильного анализа.
5. При анализе величин КТР $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, $x=0.25$, 0.5 и 0.75 на воздухе и в восстановительной атмосфере диссертант пишет об их различии. Однако в табл. 3.3 отсутствуют погрешности в величинах КТР и разница между КТР на воздухе и в восстановительной атмосфере вполне могут оказаться в пределах этих погрешностей.
6. Эффект “химического расширения” явно не является незначительным для $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$, как утверждается в тексте. Это видно, например, из величин средних КТР в табл. 3.3 (13.8 ppm K^{-1} для $x=0.25$ при $100\text{-}850^\circ\text{C}$) и на рис. 3.7г ($12\text{-}12.5 \text{ ppm K}^{-1}$ при $300\text{-}600^\circ\text{C}$).

7. Содержание воды в кристаллогидратах в табл. 2.1 меняется при хранении и может очень сильно отличаться от стехиометрического. Это учитывалось при приготовлении смесей исходных веществ?

8. Есть также замечания по используемой диссертантом терминологии:

а) нестандартным и малопонятным является описание структуры двойного перовскита с упорядочением двух В-катионов в шахматном порядке как “ ... октаэдры поочередно расположены в двух чередующихся гранецентрированных кубических подрешетках... Октаэдрические пустоты занимают катионы позиции А...” (стр. 15).

б) Иногда встречаются такие выражения как “железо-молибденовое упорядочение” (стр. 36), “кристаллоструктурных фазовых переходов” (стр. 58), “уточнение параметров бесструктурным методом” (наверное, имеется в виду метод Ле Бейля), а раздел 3.6.1 (стр. 86) назван как “Рентгенофазовые характеристики”.

Однако вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению высокое качество полученных экспериментальных результатов, а также выводов работы и не снижают позитивного впечатления о диссертационной работе, выполненной на высоком уровне.

Диссертационная работа 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» является научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное значение в области синтеза и анализа оксидных материалов для анода твердооксидного топливного элемента. По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, полученным результатам, их научной и практической значимости диссертационная работа “Физико-химические свойства двойных

перовскитов Sr_2MMoO_6 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}$) и композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных элементов” удовлетворяет требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Скучина Любовь Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова»
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: isserge71@gmail.com
+7(926)373-45-49



/ Истомин Сергей Яковлевич/

«26» октября 2021 г.

