

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Л.С. Скутиной

«Физико-химические свойства двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{M}\text{MoO}_6$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}$) и композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных элементов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Топливные элементы (ТЭ) представляют собой электрохимические устройства, в которых химическая энергия топлива может непосредственно и эффективно преобразована в электрическую энергию. Несмотря на огромное количество работ, посвященных разработке и исследованию как отдельных компонентов ТЭ (электролиты, аноды, катоды, коллекторы, герметики), так и конструированию и испытанию единичных ТЭ, многие проблемы, связанные с получением материалов с заданным комплексом функциональных свойств для различных типов ТЭ, остаются нерешенными и на данный момент. Так, важным является поиск новых анодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), обладающих улучшенными по сравнению с традиционно используемой в качестве анода металлокерамикой Ni–YSZ, сильно деградирующей при использовании в качестве топлива дешевых и доступных углеводородов.

В связи с этим, диссертация Л.С. Скутиной, посвященная исследованию структуры, физико-химических и функциональных свойств твердых растворов $\text{Sr}_2(\text{Ni},\text{M})\text{MoO}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}$) и композиционных материалов на их основе, является весьма актуальной, а полученные в ходе ее выполнения результаты представляют большой научный и практический интерес.

В ходе выполнения работы Л.С. Скутиной был синтезирован широкий ряд твердых растворов двойных перовскитов и композитов на их основе ($\text{Sr}_2(\text{Ni},\text{Mg})\text{MoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2(\text{Ni},\text{Fe})\text{MoO}_{6-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}/\text{NiO}$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, устойчивость в различных газовых средах, совместимость с различными твердыми электролитами, электропроводность, тепловое расширение, а также каталитическая активность в реакции окисления модельного природного газа кислородом воздуха. На основании результатов проведенных исследований соискателем был предложен ряд материалов, по своим функциональным характеристикам пригодных для непосредственного практического использования: $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta}$ в качестве анода ТОТЭ, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$ мол.% SrMoO_4 в качестве коллекторного слоя анода ТОТЭ, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$ мол.% SrMoO_4 и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мол.% NiO в качестве анодов ТОТЭ, функционирующих в среде метана или синтез-газа или как катализаторы для осуществления предварительных конверсионных процессов. Нетривиальным представляется обнаружение автором явления химического сжатия исследованных материалов при их частичном восстановлении в ходе окислительно-восстановительного термоциклирования, поскольку для многих сложных оксидов с перовскитной структурой (например, для высокотемпературных сверхпроводников типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, кислороддефицитных слоистых двойных перовскитов типа $\text{LnBaM}^{\prime}\text{M}^{\prime\prime}\text{O}_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент, M^{\prime} , $\text{M}^{\prime\prime}$ – 3d-металл) и др.) частичное восстановление

сопровождается химическим расширением (т.е., коэффициент химического расширения этих материалов положителен).

Поставленные в диссертационной работе задачи были решены Л.С. Скутиной при помощи комплекса взаимодополняющих методов исследования (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, дилатометрия, четырех-контактный метод измерения электропроводности, хроматография, растровая электронная микроскопия).

Результаты работы опубликованы в авторитетных международных журналах, имеющих высокие значения импакт-фактора и индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science ("Materials", "Solid State Ionics", "Journal of Alloys and Compounds", "International Journal of Hydrogen Energy", "Energies", "Неорганические материалы/Inorganic Materials"), а также доложены на различных международных и всероссийских конференциях.

Автореферат позволяет сделать полноценное заключение о работе, он понятно написан и хорошо проиллюстрирован. По автореферату имеется ряд замечаний.

1) Состав композитов указывается то в «...мольн.%...», то в «...моль.%...», хотя более распространенной является размерность «...мол.%...».

2) На с. 9 указано, что «...из рисунка 1б видно, что ...общая потеря массы...увеличивается в ряду: $x = 0.75 > x = 0.5 > x = 0.25$...», тогда как из самого рисунка следует обратное («...общая потеря массы...увеличивается в ряду: $x = 0.75 < x = 0.5 < x = 0.25$...»).

3) На рис. 3, 6, 8, 10 для наглядности стоило бы нанести также зависимость $T = f(t)$.

4) На с. 12 (в тексте и в табл. 3) и с. 13 (рис. 4) идет речь о композите состава $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 30$ мол.% NiO, хотя ранее говорилось о получении и исследовании композитов только составов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$ мол.% NiO ($x = 15, 50, 70, 85$);

5) на с. 15 указано, что «...двойной перовскит $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$...при нагревании...ведет себя как полупроводник n -типа...». Как был установлен тип проводимости материала?

6) На с. 16 говорится о том, что «...высвобождение кислорода из решетки $[\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}]$, сопровождающееся образованием кислородных вакансий...начинается при $T \geq 400^\circ\text{C}$ на воздухе и при $T \geq 500^\circ\text{C}$ в среде 50% H_2/Ar ...», т.е. материал более термостабилен по отношению к выделению кислорода в восстановительной, а не в окислительной атмосфере, хотя следовало бы ожидать обратного (а именно, возрастания термической стабильности сложного оксида в газовой фазе при увеличении химического потенциала кислорода в ней).

7) На рис. 10, б (с. 17) дифрактограммы лучше было бы расположить по порядку (1, 2, 3, 4, 5), а не вразнобой (1, 5, 3, 4, 2).

8) На с. 18 говорится, что «...микроструктура $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}(т)$ является более пористой по сравнению с образцом $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiO}(р)$ (рисунок 11)...», тогда как на с. 12 указывалось, что «...морфология композита $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мольн.% Ni(р) является более пористой [...чем $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мольн.% Ni(т), судя по рис. 5 (с. 13)...]...». Речь идет о разных объектах?

9) Поскольку объекты исследования характеризуются определенной кислородной нестехиометрией, а их структурные, физико-химические и функциональные характеристики, очевидно, зависят от ее величины (δ), количественная информация о параметре δ для исходных объектов, а также о его изменении при варьировании катионного состава двойных перовскитов $Sr_2(Ni,M)MoO_{6-\delta}$ ($M = Mg, Fe$), а также при их нагревании/охлаждении в различных средах, была бы полезна (как при интерпретации результатов, полученных соискателем при выполнении диссертационной работы, так и при планировании и проведении дальнейших исследований в данном направлении).

Сделанные замечания отчасти носят рекомендательный характер, не относятся к сути работы и не влияют на общее положительное впечатление о ней как о законченной квалификационной работе, обладающей несомненной научной новизной и высокой теоретической и практической значимостью.

Считаю, что диссертационная работа «Физико-химические свойства двойных перовскитов Sr_2MMoO_6 ($M = Mg, Ni, Fe$) и композитов на их основе как перспективных анодов твердооксидных топливных элементов» удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в УрФУ», предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Скутина Любовь Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Клындюк Андрей Иванович
Доцент

Кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, факультет технологии органических веществ, Белорусский государственный технологический университет
Кандидат химических наук (спец. 02.00.04 – физическая химия), доцент (спец. 02.00.04 – физическая химия)

220006, Минск, ул. Свердлова, 13А, Белорусский государственный технологический университет

Тел.: +375 29 636 56 24

e-mail: klyndyuk@belstu.by, kai_17@rambler.ru



А.И. Клындюк

18.10.2021 г.

ПОДПИС (сф.) тав. <i>Клындюка А.И.</i>
СВЕДЧАЮ: Старшы інспектар па кадрах БДТУ
„18“ 10 2021 г.