

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТТМ СО РАН)

ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630128
Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47
E-mail: root@solid.nsc.ru, http://www.solid.nsc.ru
ОКПО 03534021, ОГРН 1025403647972,
ИНН/КПП 5406015261/540801001

620000, г. Екатеринбург, пр. Ле-
нина, 51
Ученому секретарю диссертаци-
онного совета Кочетовой Н.А.

08.11.2011 № 15333-62-03

На № _____ от _____

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Скутиной Любовь Сергеевны «Физико-химические свойства двойных перовскитов Sr_2MMoO_6 ($M = Mg, Ni, Fe$) 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

Диссертация Скутиной Любовь Сергеевны посвящена получению анодных материалов на основе двойных перовскитов $Sr_2MMoO_{6-\delta}$ ($M = Ni, Mg, Fe$) и изучению их физико-химических свойств с последующим определением наиболее перспективных составов, способных функционировать в качестве топливных электродов ТОТЭ. Мотивацией диссертационной работы является предположение о том, что данные составы способны заменить используемые в настоящее время никель-керметные аноды. В ходе достижения поставленной цели автором были синтезированы и охарактеризованы составы, обладающие приемлемыми значениями коэффициента термического расширения и реакционной инертностью к известным среднетемпературным электролитам на основе галлата лантана и оксида церия. Показаны перспективы модифицирования двойных перовскитов добавками $SrMoO_4$ и NiO с целью увеличения электропроводности полученных композитов в восстановительных условиях. Автором установлено влияние условий синтеза композитов $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta} + 85$ мольн. % NiO , на их функциональные свойства. В результате проведенных исследований рекомендовано использовать материал $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_{6-\delta}$ в качестве анодного функционального слоя ТОТЭ с электролитом $La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85}$, а композит с 30 мольн. % $SrMoO_4$ в качестве токосъемного слоя ТОТЭ.

Достоинством данной работы является использование современных препаративных методик синтеза двойных перовскитов и применение целого комплекса согласующихся между собой современных физико-химических методов исследования, что обуславливает достоверность результатов.

При ознакомлении с авторефератом возник ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе «Научная новизна и теоретическая значимость работы» и выводах указано, что двойные перовскиты $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ обладают высокой термодинамической стабильностью в различных атмосферах. Однако в автореферате не обнаружено специальных исследований или теоретических оценок, посвященных этой теме. Приведенные данные ТГ вряд ли можно отнести к исследованию термодинамической стабильности.
2. На стр. 10 говорится о способности SrMoO_3 быстро окисляться на воздухе «даже при комнатной температуре, подвергаясь при этом сильному расширению. Это приводит к потере механической прочности и последующему отслоению от электролита». Для композитов отмечено, что «морфология образцов становится более пористой, но механическая прочность при этом сохраняется». В связи с этим возникает вопрос: как определяли механическую прочность образцов? Проводили ли испытания, например, на разрыв, изгиб, индентирование образцов, в состав которых входит SrMoO_4 ?
3. Для рис. 3 отсутствуют пояснения, почему линии выделены разным цветом, что затрудняет понимание.
4. На стр. 12 говорится о различном распределении частиц никеля в композитах, полученных разными методами. И о том, что «этот факт может быть подтвержден многослойной (почему многослойной – это какая-то новая методика?) картой распределения ЭДС (рисунок 5), на которой видно, что морфология композита $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + 85$ мольн. % $\text{Ni}(p)$ является более пористой, а частицы никеля хуже контактируют друг с другом». Из рис. 5 невозможно определить ни пористость образцов (надежнее это сделать с помощью порометрии), ни степень контакта частиц никеля. Тем более, что цвета элементов на рис. 5 а и б не совпадают.
5. На стр. 14 говорится, что «рассматриваемые анодные материалы и указанный электролит не взаимодействуют друг с другом при 1250°C ». Желательно указать время эксперимента.
6. На стр. 16 указано, что «с помощью сопоставления результатов дилатометрических и термогравиметрических исследований (рисунок 9) было сделано предположение, что высвобождение кислорода из решетки, сопровождающееся образованием кислородных вакансий и частичным восстановлением ионов Mo^{6+} и Fe^{3+} , начинается при $T \geq 400^\circ\text{C}$ на воздухе и при $T \geq 500^\circ\text{C}$ в среде $50\% \text{H}_2/\text{Ar}$ ». Как можно объяснить, что восстановление образцов на воздухе начинается при более низкой температуре? Причем, согласно рис. 9 а, практически от 100°C ?
7. На стр. 17 говорится о том, что «композит $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiOp}$ по сравнению с $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiOt}$ не прореагировал с углекислым газом. Это можно объяснить тем, что частицы оксида никеля в первом случае равномерно распределяются по всему объему, выступая при этом в качестве защитного слоя для перовскитной фазы SNMM0.25 , которая в чистом ви-

- де взаимодействует с CO_2 ». В таком случае, почему проводимость $\text{SNMM0.25} + 85\text{NiOр}$ образцов почти на порядок ниже (согласно табл. 3)?
8. На стр. 19 в разделе «Выводы» указывается, что
- «установлены пределы концентрационной перколяции полученных композитов». Однако в автореферате не обнаружено специальных исследований или теоретических оценок, посвященных этой теме;
 - «в композитных системах $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_{6-\delta} + x$ мольн.% SrMoO_4 фаза двойного перовскита сдерживает сильные механические деформации, связанные с изменением объема SrMoO_4 в окислительно-восстановительных процессах». Что имеется в виду? Каким образом фаза двойного перовскита сдерживает механические деформации?

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не умаляют достоинств работы, которая представляет собой значимое для развития знаний об анодных материалах ТОТЭ научное исследование.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и по своей актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости 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.

Немудрый Александр Петрович



31.10.2021

Директор ИХТТМ СО РАН,
Доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела), член-корр. РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН)

Адрес: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, ИХТТМ СО РАН

Телефон: (383) 233-24-10 *1141

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Подпись А.П. Немудрого заверяю:

Ученый секретарь
ИХТТМ СО РАН

д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер