

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Шубниковой Елены Викторовны "СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ
ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКСИДОВ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ
 $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ ($M=W, Mo$)", представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Шубниковой Елены Викторовны посвящена исследованию влияния частичного изоморфного замещения кобальта на вольфрам и молибден в перовскитах $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ на его физико-химические и функциональные свойства, а также – на механизм кислородной проницаемости мембран, приготовленных из этих материалов.

Актуальность темы исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как перовскиты $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), обладают рекордными значениями кислородной проницаемости в ряду оксидов со структурой перовскита со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) и являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран и электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для увеличения стабильности этих фаз и подавления нежелательных фазовых превращений при улучшении их транспортных свойств материалов необходимо частичное замещение кобальта на высоко-зарядные катионы, такие как W^{+6} и Mo^{+6} . Однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии вольфрама и молибдена на физико-химические и функциональные свойства материалов на основе SCF/BSCF.

Таким образом, решаемые в настоящей работе задачи являются **актуальными**, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Актуальность подтверждается и тем, что работа была поддержана Российским научным фондом, Российским фондом фундаментальных исследований и выполнена в рамках Интеграционных программ Сибирского отделения РАН.

Научная ценность и новизна работы заключается в следующем:

– Впервые синтезированы и исследованы нестехиометрические перовскиты состава $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$. Показано, что введение высоко-зарядных катионов W^{6+} в структуру оксида SCF приводит к подавлению фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» и образованию 90-градусных наноразмерных доменов с упорядочением кислородных вакансий.

– Впервые показано, что введение катионов Mo^{6+} в структуру оксида BSCF приводит к увеличению его стабильности в окислительных условиях в результате подавления фазового перехода «кубический-гексагональный перовскит». Впервые построена фазовая диаграмма для $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3.8}$.

– Впервые комплексом методов (*in situ* и *ex situ* рентгеновская дифракция, Мессбауэровская спектроскопия, микроскопия высокого разрешения) показано, что введение высоко-зарядных катионов $\text{W}^{6+}/\text{Mo}^{6+}$ в структуру оксидов SCF и BSCF, соответственно, приводит к эндотаксиальному росту доменов со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6/(\text{Ba}/\text{Sr})\text{CoMoO}_6$, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита с кубической структурой.

– Впервые исследована кислородная проницаемость газоплотных дисковых керамических мембран $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3.8}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$), определены лимитирующие стадии и энергии активации кислородного транспорта в этих материалах и показана стабильность работы мембран в атмосфере CO_2 .

– Впервые исследована кислородная проницаемость микротрубчатых (МТ) керамических мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3.8}$ ($x=0, 0.05$) и разработана математическая модель кислородной проницаемости в МТ мембранах; определена лимитирующая стадия и энергия активации процесса кислородного транспорта.

– Впервые показана стабильность работы МТ мембраны на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3.8}$ в режиме термоциклирования в атмосфере CO_2 .

Практическая ценность работы определяется:

– получением новых перспективных оксидных материалов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3.8}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3.8}$ ($0 \leq x \leq 0.05$), обладающих высокой стабильностью, для кислород-проницаемых мембран, используемых в процессах сепарации кислорода.

– созданием микротрубчатых керамических мембран на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3.8}$, обладающих рекордными значениями кислородных потоков.

– демонстрацией того, что оксиды состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3.8}$ являются перспективными катодными материалами для ТОТЭ.

Достоверность работы подтверждается привлечением современных физико-химических методов исследования в сочетании с современным оборудованием:

рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance, оснащенный высокотемпературной рентгеновской камерой НТК-1200N (Anton Paar, Австрия); установка Мессбауэровской спектроскопии NZ-640/2; сканирующий электронный микроскоп ТМ-1000; энерго-дисперсионный EDAX спектрометр «Phoenix»; просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM-2010 (разрешающая способность 1.4 Å). Достоверность полученных результатов подтверждается также их хорошей воспроизводимостью и самосогласованностью.

Анализ основных результатов и выводов

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка сокращений и используемых обозначений и списка литературы. Материал изложен на 144 страницах и содержит 96 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 124 ссылок.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных, в котором рассматриваются структура и функциональные свойства перовскитоподобных оксидов на основе SCF и BSCF, а также их применение в качестве кислород-проницаемых мембран для каталитических мембранных реакторов и катодных материалов для твердооксидных топливных элементов. Представлены способы модификации структуры и кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран на основе SCF и BSCF оксидов. Литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность темы исследования.

Во второй главе диссертации описаны экспериментальные методы исследования, исходные материалы и их характеристики, методики подготовки образцов. Представленный материал демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований, выполненных с использованием современных физико-химические методов. Экспериментальные результаты должным образом обработаны с использованием передового программного обеспечения и критически осмыслены.

Основные результаты исследования изложены в третьей, четвертой, пятой и шестой главах диссертации.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры и микроструктуры нестехиометрических оксидов на основе SCF, замещенных W (SCFW x), и BSCF, замещенных Mo (BSCFM x). Показано, что замещение кобальта в структуре SCF и BSCF высоко-зарядными катионами W $^{6+}$ и Mo $^{6+}$ приводит к фазовому расслоению (при $x \geq 0.03$ для SCFW x и при $x \geq 0.05$ для BSCFM x) и эндотаксиальному росту наноразмерных упорядоченных доменов двойных перовскитов Sr $_2$ CoWO $_6$ и (Ba/Sr)CoMoO $_6$ для SCFW x и BSCFM x , соответственно, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита.

В четвертой главе приведены результаты высокотемпературного исследования кислородной проницаемости дисковых газоплотных мембран состава SrCo $_{0.8-x}$ Fe $_{0.02}$ W $_x$ O $_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$) в зависимости от температуры, давления и толщины мембраны. Установлено, что введение в структуру SCF катионов W $^{6+}$ приводит к незначительному снижению кислородной проницаемости и одновременному увеличению механической стабильности мембранных SCFW x материалов при температурах $T \leq 700$ °C и низких pO_2 , включая атмосферу с 20% CO $_2$, а процесс кислородного транспорта в лимитируется объемной диффузией кислорода при высоких температурах, в то время как уменьшение температуры приводит к увеличению влияния кинетики поверхностных реакций на кислородные потоки.

В пятой главе приведены результаты высокотемпературного исследования кислородной проницаемости микротрубчатых (МТ) мембран на основе нестехиометрических перовскитов состава BSCFM x ($x=0, 0.05$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что введение молибдена в структуру BSCF приводит к увеличению кислородных потоков через МТ мембраны. Предложена математическая модель для анализа кислородных потоков в МТ мембранах на основе оксида BSCFM x ($x=0, 0.05$) и показано, что рассчитанные по ней величины потоков хорошо согласуются с экспериментально измеряемыми. Установлено, что введение катионов Mo $^{6+}$ в структуру BSCF приводит к увеличению стабильности кислородных потоков во времени.

В шестой главе представлены результаты исследования оксидов на основе BSCFM x в качестве потенциальных катодных материалов. Показано, что катодный материал BSCFM10 химически совместим с электролитом CGO при $T \leq 900$ °C.

В выводах и заключении просуммированы главные результаты работы.

Объем и качество экспериментальных исследований, выполненных в работе, отвечают самым высоким стандартам и соответствуют мировому уровню. Работа отличается высокой систематичностью подхода, а уровень осмысления и обобщения результатов соответствует всем необходимым требованиям. Не вызывает сомнения, что данная работа является ценным вкладом как в химию твердых оксидных материалов, способствуя ее развитию, так и в разработку нового поколения высокоэффективных кислород-проницаемых мембран. Работа хорошо структурирована и изложена, однако при знакомстве с ней возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Порой автор использует неудачную или неустоявшуюся терминологию. Трудно понять, что обозначает «непрерывная фазовая диаграмма» (стр. 6) или «плотность обменивающихся атомов» (стр. 31) и «диффузия через дефектную структуру» (стр. 32) вместе с «диффузией потока» и «твердофазной диффузией» (стр. 35). Использование разных вариантов термина «стабильности» – фазовой, структурной, термохимической также ставит вопрос о том, что автор подразумевает под каждым из них?
2. Из раздела «Методология и методы исследования» следует, что содержание кислорода в объектах исследования определялось только методом йодометрического титрования (стр. 8). Но этим методом невозможно построить « pO_2 - T - δ » диаграмму. В этой связи, методику построения равновесной фазовой диаграммы « pO_2 - T - δ » следовало бы привести подробно в тексте диссертации, а не ссылаться на источники (стр. 65.). Без этого возникает вопрос о равновесности соответствующих данных?
3. На рентгенограммах $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$, приведенных на рис. 52, уже при $x=0.02$ слева от основного пика простого перовскита отчетливо виден основной пик двойного, тогда как в тексте указывается (стр. 70), что образование двухфазной системы происходит при $x \geq 0.03$. В этой связи – а любая неоднородная смесь, получившаяся при синтезе, представляет собой «самоорганизованный композитный материал» (стр. 73)?

4. Допускает ли автор, что отсутствие признаков фазового перехода в BSCF вызвано не совокупностью причин, отмеченных на стр. 85, а его замедленным протеканием?
5. Может ли нелинейная зависимость кислородных потоков (стр. 94) быть вызвана разными градиентами концентрации вакансий кислорода по толщине образца при разных температурах, но постоянном градиенте давления кислорода.
6. Отсутствие итогового уравнения для расчета pO_2 вдоль МТ мембраны (стр. 109) не позволяет оценить ряд выводов автора – почему это pO_2 можно легко рассчитать и почему его увеличение с длиной мембраны подчиняется логарифмическому закону?
7. Каким образом из факта нелинейности зависимости кислородного потока от длины реактора вытекает отсутствие физического смысла в представлении температурной зависимости этого потока для мембраны данной конкретной длины в координатах Аррениуса (стр. 111)? Тем более, что эти координаты были успешно использованы для дисковой мембраны, а диск всегда можно согнуть и представить в виде куска трубчатой мембраны!

Заданные вопросы и высказанные замечания носят частный характер и не влияют на главные теоретические и практические результаты, а также выводы диссертации. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а ее основные результаты представлены в 27 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 22 тезисах докладов на всероссийских и престижных международных конференциях.


Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тематику, выполненное на современном уровне, результаты которого достоверны, и соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики работа "СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОКСИДОВ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=W, Mo)" удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шубникова Елена Викторовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

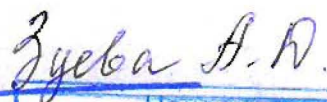
Официальный оппонент,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической
и неорганической химии
Института естественных наук и математики
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»



 Зуев Андрей Юрьевич

12 ноября 2018 г.

620000 г. Екатеринбург, пр. Ленина 51
e-mail: andrey.zuev@urfu.ru
тел.: +7 (343) 251-79-27

Подпись  Зуева А. Ю.
Заверяю 