

## ОТЗЫВ

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

Инновационные технологии, связанные с сепарацией кислорода из воздуха, применением топливных элементов и других, основанных на транспорте кислорода через твердое тело, являются важными в локальной энергетике и транспорте, химической промышленности. Тема диссертации Шубниковой Е.В. относится к приоритетным направлениям развития науки и техники («Индустрия наносистем») и критическим технологиям («Создание мембран и каталитических систем») Российской Федерации. Поэтому синтез и исследование новых типов смешанных оксидов на основе структуры перовскитов для получения химически, термически и механически стабильных мембран и катодов является весьма актуальным.

Диссертация Шубниковой Е.В. состоит из Введения, шести глав, Заключения, Выводов и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах, включая 96 рисунков, 11 таблиц. Список литературы включает 144 наименования. По теме диссертации опубликовано 5 статей в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях и 22 тезиса докладов российских и международных конференций

Новизна материала, представленного в диссертации Шубниковой Е.В., состоит в синтезе и исследовании нестехиометрических перовскитов состава  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.2$ ) (SCFWx) и  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) (BSCFMx). С помощью физико-химических методов (*in situ* и *ex situ* рентгеновская дифракция, Мессбауэровская спектроскопия, микроскопия высокого разрешения) были изучены микроструктурные особенности перовскитов. Было показано, что введение высоко-зарядных катионов  $W^{6+}$  в структуру оксида SCF приводит к подавлению фазового перехода «перовскит–браунмиллерит», при этом наблюдаются эффекты наноструктурирования (образование наноразмерных доменов с включениями браунмиллерито-подобных структур). Обнаружено, что введение высоко-зарядных катионов  $W^{6+}/Mo^{6+}$  в структуру оксидов SCF и BSCF, соответственно, приводит к росту доменов со структурой двойного перовскита  $Sr_2CoWO_6/(Ba/Sr)CoMoO_6$ , распределенных в матрице нестехиометрического перовскита с кубической структурой.

Была исследована кислородная проницаемость газоплотных дисковых керамических мембран состава  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.1$ ) (SCFWx) и

микротрубчатых керамических мембран состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}Mo_xO_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.05$ ). Определены лимитирующие стадии и энергии активации кислородного транспорта, а также показана стабильность работы мембран в атмосфере  $CO_2$  и в режиме термоциклирования. Таким образом, показана перспективность данных материалов в качестве кислородных мембран и катодов для твердооксидных топливных элементов.

К диссертационной работе Шубниковой Е.В. имеются следующие вопросы и замечания.

1. Непонятно, чем отличаются выделенные области 1 и 2 на электронно-микроскопическом снимке (Рис. 15)?
2. В Экспериментальной части диссертации не указано, какое давление использовали при синтезе дисковых мембран?
3. На стр. 70-71 отмечено изменение параметра решетки перовскита  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$  при увеличении концентрации вольфрама ( $x \geq 0.03$ ) и увеличении температуры с 1230 до 1430°C. Непонятно, какой из двух этих факторов является основным для увеличения параметра?
4. Непонятно, чем отличаются «сильные и слабые» изменения параметра ячейки, отмеченные на стр. 90-91? Почему излом прямых на Рис. 71, 72 не очень важен?
5. На стр. 101-102 написано, что «скорость деградации.... меньше, чем в недопированном образце». Однако, это неточно. На начальной стадии (интервал 0,5-1 час) скорость деградации допированного образца значительно выше, чем недопированного. Зато при больших временах выдержки в атмосфере  $CO_2$  эта скорость заметно меньше. Именно этот интервал имело смысл экстраполировать к большим временам выдержки в  $CO_2$ .
6. При сравнении данных Рис. 93, 94 с данными Рис. 82 видно, что поток кислорода для допированных образцов выше, чем недопированных. Непонятно, почему электропроводность недопированного образца при температурах ниже 450°C заметно выше?
7. На стр. 108 не указана величина характеристической длины мембраны, позволяющая пренебречь диффузией.

Дополнительно имеются и технические замечания.

1. Список сокращений неполон. В частности, отсутствуют такие как СКЭП, ТОТЭ, МТ, НП, ДП, хотя они имеются в тексте диссертации.
2. Неполно описана установка для формования микротрубчатых мембран. В частности, непонятно, где на Рис. 48 находится фильера для формования?

3. Имеются и опечатки: на стр. 40 лантан указан в степени окисления 2+; «не линейна» пишется вместе (стр. 78); гелий с химической точки зрения не является «чистым», если в нем есть примесь кислорода (стр. 65-66).

Хотелось бы также порекомендовать автору более детально исследовать пористую структуру микротрубчатых мембран с помощью методов изотерм адсорбции азота или ртутной порометрии.

Данные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации. Научные положения и выводы диссертационной работы вполне обоснованы и подтверждены экспериментально и теоретически. Экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов исследования, их достоверность не вызывает сомнений. Автореферат и опубликованные статьи правильно и полно отражают основные результаты диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Шубниковой Е.В. отвечает критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 28.08.2017), а сама Шубникова Е.В., несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Лаборатории катализаторов глубокого  
окисления Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН

Тихов Сергей Федорович

630090, Россия, г. Новосибирск,  
пр. Академика Лаврентьева 5.  
tikhov@catalysis.ru

Подпись Тихова С.Ф. заверяю.  
Ученый секретарь ИК СО РАН  
д.х.н.



Д.В. Козлов