

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Попова Михаила Петровича "ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛЬФРАМОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТА СОСТАВА $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Попова Михаила Петровича посвящена исследованию влияния частичного изоморфного замещения кобальта на вольфрам в перовските $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ на его физико-химические и функциональные свойства, а также на механизм кислородной проницаемости мембран, приготовленных из этого материала.

Актуальность темы исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как перовскит $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), обладающий рекордными значениями кислородной проницаемости в ряду оксидов со структурой перовскита со смешанной кислород–электронной проводимостью (СКЭП), является перспективным материалом для создания кислород-проницаемых мембран, селективных сорбентов и электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для увеличения стабильности BSCF в атмосферах с низким парциальным давлением кислорода, pO_2 , содержащей CO_2 и подавления нежелательных фазовых превращений при сохранении или даже увеличении величины кислородного потока необходимо допирование этой фазы высоко-зарядными катионами, включая W^{+6} . Однако в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии вольфрама на физико-химические и функциональные свойства 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 фондом фундаментальных исследований и выполнена в рамках Интеграционной программы Сибирского отделения РАН.

Научная ценность и новизна работы заключается в следующем:

– Впервые показано, что частичное изоморфное замещение ионов кобальта вольфрамом положительно влияет на структурно-фазовую стабильность BSCF перовскита, подавляя переход кубической фазы в гексагональную.

– Впервые построены фазовые диаграммы перовскитов $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x=0$ и 0.02), содержащие узкую двухфазную область « P^1-P^2 », где P^1 – низкотемпературный перовскит, P^2 – высокотемпературный перовскит.

– Впервые исследована кислородная проницаемость дисковых и микротрубчатых мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и показано, что допирование вольфрамом BSCF ведет к увеличению кислородного потока на $\sim 15\%$.

– Разработан новый способ прямого нагрева мембран электрическим током, позволяющий более чем в два раза увеличить производительность кислород-проницаемых мембран на основе СКЭП оксидов.

– Впервые показано, что лимитирующей стадией кислородной проницаемости мембран на основе BSCF является десорбция кислорода на проницаемой стороне мембраны.

Практическая ценность работы определяется тем, что:

- Получен новый мембранный материал $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, который характеризуется структурной стабильностью и высокими кислородными потоками.
- Отработан способ получения микротрубчатых керамических мембран методом обратной фазовой инверсии с использованием различных полимерных связующих.
- Разработан новый способ прямого нагрева микротрубчатых мембран электрическим током, что позволяет увеличить их производительность более чем в два раза.

Достоверность работы подтверждается привлечением современных физико-химических методов исследования в сочетании с современным оборудованием: рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance, оснащенный высокоскоростным детектором Lynx Eye, высокотемпературной рентгеновской камерой НТК-1200 и зеркалом Гёбеля (Bruker, Германия); синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 (Netzsch, Германия); сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM 1000 (Hitachi, Япония) с системой рентгеновского элементного анализа Swift ED-TM EDX. Достоверность полученных результатов подтверждается также их хорошей воспроизводимостью и самосогласованностью.

Анализ основных результатов и выводов

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 110 страницах и содержит 59 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 103 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 перовскитоподобных оксидов, влияние кислородной нестехиометрии на функциональные свойства СКЭП оксидов, модель кислородного транспорта через газоплотные керамические мембраны на основе нестехиометрических перовскитов. Проводится подробный анализ литературных данных, посвященных BSCF: основные методы синтеза, структурно-фазовая стабильность, равновесные данные, кислородная проницаемость и модификация BSCF. Формулируется цель и задачи исследования. Весь 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-химических методов. Экспериментальные результаты должным образом обработаны с использованием передового программного обеспечения и критически осмыслены.

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

В третьей главе приведены характеристики синтезированных твердофазным методом перовскитов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.10$). Показано, что BSCF и допированные до 2% вольфрамом образцы (BSCFW2) являются кубическими перовскитами, тогда как дальнейшее допирование ведет к дополнительному образованию фазы двойного перовскита. Обнаружено, что 2% допирование BSCF вольфрамом подавляет фазовый переход из кубической в гексагональную фазу при 700 °C в кислороде и, следовательно, повышает стабильность кубической фазы BSCF. Приводятся построенные « $3-\delta-p\text{O}_2-T$ » диаграммы для исследованных BSCF и BSCFW2, особенностью которых, является узкая двухфазную область « P^1-P^2 », где P^1 – фаза

низкотемпературного перовскита, P^2 – фаза высокотемпературного перовскита. Рассчитаны термодинамические параметры поглощения кислорода BSCF и BSCFW2 перовскитами.

В четвертой главе обсуждается модель кислородного транспорта через кислород-селективную мембрану и результаты исследования кислородной проницаемости газоплотных дисковых мембран на основе BSCF и BSCFW2 перовскитов. В рамках модели интерпретируются процессы кислородного транспорта через плотные мембраны исследуемых соединений с привлечением экспериментальных данных по зависимостям потоков кислорода от различных параметров. Установлено, что лимитирующим процессом кислородной проницаемости BSCF и BSCFW2 дисковых мембран толщиной 1,60–3,20 мм является объемная диффузия ионов кислорода.

В пятой главе приведены результаты исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе BSCFW2 перовскита, приготовленных методом обратной фазовой инверсии с использованием полисульфона (НМП/ПС) в качестве полимерного связующего. Полученные результаты проанализированы с помощью модели кислородного транспорта, в которой учтены особенности мембраны трубчатой формы. Показано, что микротрубчатые (МТ) мембраны BSCF и BSCFW2 обладают более высокими кислородными потоками по сравнению с плотными дисковыми мембранами, изготовленными из того же материала. Установлено, что лимитирующими являются поверхностные стадии кислородного обмена для проницаемости BSCF и BSCFW2 МТ мембран толщиной около 0,05 мм.

В шестой главе описан новый способ прямого нагрева МТ мембран электрическим током, который позволяет повысить как энергоэффективность и производительность МТ мембран, так и оперативность управления температурным режимом.

В седьмой главе впервые представлены результаты *in situ* высокотемпературных дифракционных исследований функционирующей мембраны (МТ BSCFW2). Показано, что структура материала работающей МТ BSCFW2 мембраны при фиксированной температуре определяется парциальным давлением кислорода с питающей стороны. Установлено, что кислородные потоки МТ BSCFW2 мембран лимитирует стадия десорбции кислорода с проницаемой стороны мембраны.

В заключении и выводах 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 прогрессу, так и в разработку нового поколения плотных высокоэффективных кислород-проницаемых мембран. Работа хорошо структурирована, однако есть замечания по ее оформлению. Кроме того, при знакомстве с ней возникли некоторые вопросы.

1. Отсутствие списка сокращений затрудняет знакомство с текстом диссертации, тем более что в самом тексте, как правило, сокращения не поясняются.
2. В конце предпоследнего параграфа на стр. 23 отсутствует смысл: «...образование фазы...(в виде горизонтальной полки на изотерме)».
3. Утверждение на стр. 24-25 о том, что нейтронная дифракция является прямым методом определения кислородной нестехиометрии в оксидах некорректно. На самом деле это свойство вычисляется из заселенности кислородных позиций, которая, в свою очередь является подгоняемым параметром фитинга в рамках процедуры уточнения структуры. Автор сам на стр. 26 признается, что ошибка в расчете заселенности ведет к большой погрешности в определении кислородной нестехиометрии.
4. Порой автор использует неудачную терминологию. Понятие «нерастворимый» не сочетается с понятием допант (см. стр. 30). Допант это то, что заведомо, так или иначе, растворимо в некоторой матрице. На стр. 58 автор использует неизвестный термин – «стандартный» кислород. В термодинамике нет понятия – «энтальпия константы равновесия», которое используется автором на стр. 65. Там же встречается некорректное выражение – «наклон фазовой диаграммы».
5. Синтез образцов следует описывать подробно в тексте диссертации, а не ссылаться на источники (стр. 48.). Как контролировали содержание вольфрама в образцах? Это важный момент, принимая во внимание летучесть оксида вольфрама.
6. На рентгенограммах BSCF, приведенных на рис. 24, в диапазоне 25–32 ° 2 θ отчетливо видны пики, не принадлежащие кубическому перовскиту. Однако в

тексте их присутствие игнорируется. Кроме того, на стр. 73 на рис. 39 (вместо ссылки на рис. 36, видимо, должна быть ссылка на рис. 39) на рентгенограммах помимо пиков, относящихся к кубической фазе, есть пики не обсуждаемого происхождения.

7. В тексте диссертации отсутствует, даже в виде предположения, объяснение важного результата работы, что присутствие 2% W стабилизирует кубическую структуру BSCF.
8. Значение энтальпии процесса выхода кислорода из решетки оксида металла определяется энергией связи кислород-металл, а не величиной области гомогенности оксида по кислороду, как утверждает автор на стр. 65.
9. Хотелось бы отметить, что в общем случае среднее значение функции $pO_{2,2}^n$ не равно $\frac{pO_{2,2}^n}{2}$, как утверждает автором на стр. 72, а равно $\frac{pO_{2,2}^n}{n+1}$. Это следует из

очевидных соображений

$$pO_{2,2}^n(\text{mean}) = \frac{\int_0^L pO_{2,2}^n dL}{\int_0^L dL} = \frac{\int_0^L (A + BL)^n dL}{L} = \frac{\int_0^L (BL)^n dL}{L} = \frac{\int_0^L B^n L^n dL}{L} = \frac{B^n L^n}{n+1} = \frac{pO_{2,2}^n}{n+1}$$

При выводе учтено, что $pO_{2,2}$ является линейной функцией толщины мембраны L , в которой свободный член A мал. Так как $n=1/2$ (стр. 76), то среднее значение

$$\frac{pO_{2,2}^n}{n+1} = \frac{2 pO_{2,2}^n}{3}$$

Заданные вопросы и высказанные замечания продиктованы, в основном, большим интересом к работе, 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 15 публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и 11 тезисах докладов на всероссийских и престижных международных конференциях.

Диссертационная работа представляет собой завершённое 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 "ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛЬФРАМОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТА СОСТАВА $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ " удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Попов Михаил Петрович, заслуживает присуждения ему 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

1 февраля 2017 г.

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

Подпись *Зуева А.Ю.*
Заверяю
Начальник отдела
документационного обеспечения
управления
Вихренко Т.Е. / Вихренко Т.Е.