

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию сотрудника Института химии твердого тела и механохимии СО РАН Попова Михаила Петровича на тему:

“Изучение влияния модификации вольфрамом на функциональные свойства перовскита состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ”

по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород–электронной проводимостью (СКЭП) представляют очень интересный класс соединений, обладающий высокими транспортными характеристиками и стабильностью в условиях эксплуатации. Модификация СКЭП перовскитов путем замещения катионов в А- и В-подрешетках позволяет получать новые материалы с необходимыми функциональными свойствами. Основными проблемами для данных материалов остаются – наличие термически стимулированных фазовых превращений кубический-гексагональный перовскит, а также ограниченная химическая и структурная стабильность в восстановительной атмосфере и среде, содержащей углекислый газ.

Целью работы являлась модификация перовскита  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  путем частичного изоморфного замещения кобальта на вольфрам, сравнительное исследование физико-химических свойств материалов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $x=0-0.1$ ), функциональных свойств и механизма кислородной проницаемости мембран состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ . Выбор этих составов в качестве базовых объектов исследования хорошо обоснован в литературном обзоре. Работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ ИХТММ СО РАН, в рамках интеграционных проектов и по ряду проектов РФФИ.

Собственно, диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 110 страницах и содержит 59 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 103 ссылок.

В первой главе приводится подробный анализ литературных данных, посвященных BSCF оксиду: основные методы синтеза, структурно-фазовая стабильность, равновесные данные, кислородная проницаемость и модификация BSCF оксида. Формулируется цель и задачи исследования. Литературный обзор дает



достаточно полное представление о текущей ситуации в данной области исследования и хорошо структурирует имеющиеся «болевые» точки.

Во второй главе описаны синтез исследуемых материалов и экспериментальные методики, используемые в данной работе.

В третьей главе приведены результаты характеристики синтезированных перовскитов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $x=0-0.10$ ). Изучено высокотемпературное квазиравновесное выделение кислорода из нестехиометрических перовскитов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  и  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ .

В четвертой главе проведено изучение селективной кислородной проницаемости газоплотных дисковых мембран, изготовленных из перовскитов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  и  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ .

В пятой главе приведена модель кислородной проницаемости в микротрубчатых мембранах, которая учитывает градиент парциального давления кислорода вдоль мембраны, и селективная кислородная проницаемость микротрубчатых мембран состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ .

В шестой главе описан новый способ активации кислородных потоков путем пропускания электрического тока через микротрубчатые мембраны.

В седьмой главе приведены результаты *in situ* дифракционных исследований функционирующей мембраны.

В заключении и выводах подведены итоги проделанной работы. Показано, что введение высокозарядного катиона вольфрама в В-позицию, до 2% включительно, подавляет переход «кубический–гексагональный» перовскит, который характерен для BSCF при температурах ниже 850°C. На основании *in situ* дифракционных данных схематически представлен профиль химического потенциала кислорода вдоль микротрубчатой мембраны, который свидетельствует о том, что для микротрубчатых BSCFW2 мембран лимитирующей стадией кислородной проницаемости является десорбция кислорода с проницаемой стороны мембраны (со стороны низкого парциального давления кислорода).

Полученные экспериментальные данные воспроизводимы и надежны, достоверность их основывается на высокой информативности выбранных методов

исследования для реализации сформулированной цели работы. Автору удалось реализовать комплексный и системный подход, основанный широким использованием взаимно дополняющих методов исследования химического и фазового состава исследуемых оксидов.

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

Работа написана хорошим ясным языком. Легко и интересно читается, не перегружена лишней информацией. Количество стилистических погрешностей крайне незначительно. Тем не менее по работе имеются следующие замечания:

1. Несомненно, что проведенное исследование по данной тематике является актуальным. Однако рецензенту не удалось найти ни в диссертации, ни в реферате конкретной формулировки актуальности в представлении автора настоящей работы.
2. Несомненно, что разработанный новый способ прямого нагрева мембран электрическим током является интересной находкой. Однако, дублирование данной позиции в одинаковой формулировке как в научной значимости, так и в практически важных результатах некорректно.
3. По тексту диссертации встречаются интересные сочетания детальной первичной информации, например, расчеты химического состава, с очень общими рассуждениями о механизмах транспорта кислорода. При этом в некоторых случаях, оппоненту не хватало первичной экспериментальной информации, поскольку она дана уже в «свернутом, обработанном виде».
4. По тексту диссертации встречается прямое копирование информации из зарубежных журналов и, ряде случаев, отсутствует информация о первичном источнике, см., например, рис.4, 8, 9, 11.



5. По тексту диссертации встречаются литературные ссылки как в рамках единой нумерации, так и по ФИО авторов.

Приведенные замечания не снижают высокой оценки проделанной работы. Она является содержательной и актуальной научной работой, в которой решен ряд задач модификации оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью.

Основные результаты и выводы диссертации обсуждались на российских и международных конференциях, они опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, в 11 сборниках тезисов конференций. Конкретные научные положения и общие выводы диссертации, основанные на достоверных экспериментальных результатах, вполне обоснованы. Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе.

В целом, следует отметить, что диссертационная работа Попова М.С. «Изучение влияния модификации вольфрамом на функциональные свойства перовскита состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ », выполнена на современном экспериментальном уровне и является законченной научно-квалификационной работой, которая по актуальности, новизне, своему объему, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата химических наук (п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Игуменов Игорь Константинович

Доктор химических наук, профессор,

Главный научный сотрудник

Лаборатория химии летучих координационных и  
металлорганических соединений

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения РАН

15.02. 2017 года



Игуменов Игорь Константинович

630090, г. Новосибирск,  
Проспект Акад. Лаврентьева, 3  
Тел. +7 (383) 333 05 54

Подпись Игуменова И.К.. заверяю  
Ученый секретарь Института  
неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

Доктор химических наук

Герасько О.А.



Герасько Ольга Анатольевна