

УТВЕРЖДАЮ
ВРИО директора Института
высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
канд. хим. наук

А. Е. Дедюхин
А. Е. Дедюхин
«15» февраля 2017 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук,
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

Актуальность темы диссертационного исследования

Материалы со смешанной электронно-дырочной и кислород-ионной проводимостью находят широкое применение в качестве функциональных материалов кислород-проницаемых мембран, кислородного электрода среднетемпературных твердооксидных электрохимических устройств (топливных элементов, электролизеров). Оксид $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ широко известен в литературе как материал, обладающий одними из самых высоких значений коэффициентов обмена и диффузии кислорода, и как следствие, кислородной проницаемости. Одним из существенных недостатков данного оксида является ограниченная химическая и структурная стабильность вследствие гексагонально-кубического фазового перехода. Данная работа направлена на изучение модификации перовскита $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ путем частичного изоморфного замещения кобальта на вольфрам с целью повышения его стабильности при сохранении высоких транспортных характеристик, что обуславливает несомненную актуальность данного исследования и интерес к диссертационной работе.

Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей

Объекты исследования в данной работе были довольно подробно охарактеризованы методами рентгеновской порошковой дифракции,

термогравиметрии, методом йодометрического титрования, с помощью растровой электронной микроскопии.

Для исследования зависимости кислородной нестехиометрии оксидов от парциального давления кислорода и температуры, а также для высокотемпературных исследований кислородной проницаемости синтезированных газоплотных дисковых и микротрубчатых мембран, были использованы оригинальные, ранее разработанные в лаборатории, где выполнялась диссертационная работа, методики и установки. Использование новой методики квазиравновесного выделения кислорода позволило автору диссертационной работы построить детальные «Т-Р_{О₂}-δ»-диаграммы перовскитов Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-δ} (x = 0 и 0.02).

Достоверность полученных результатов обусловлена не только комплексом современных методов, а также внутренней согласованностью результатов, полученных различными разновидностями методов.

Научная новизна результатов заключается в следующем:

Впервые получены частично замещенные вольфрамом оксиды на основе Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, которые показывают стабильность структуры, не проявляя фазовый переход кубической фазы в гексагональную.

Получены детальные фазовые диаграммы перовскитов Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-δ} (x = 0 и 0.02), с помощью которых удалось впервые зафиксировать узкую двухфазную область, содержащую фазы «низкотемпературного» (Pm3̄m) и «высокотемпературного» перовскита (Fm3̄c).

С помощью исследования кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран показано, что кислородные потоки через мембраны на основе допированного оксида выше потоков для мембран из исходного вещества на ~ 15%. Впервые показано с помощью высокотемпературных дифракционных исследований, что лимитирующей стадией кислородной проницаемости является десорбция кислорода на проницаемой стороне мембраны (со стороны низкого парциального давления кислорода).

Практическая значимость

Получен новый мембранный материал состава Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-δ}, который характеризуется структурной стабильностью и высокой кислородной проницаемостью.

Отработан способ получения микротрубчатых керамических мембран на основе исследуемых оксидов 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.

Диссертационная работа Попова Михаила Петровича достаточно хорошо структурирована: содержит введение, семь глав, заключение, выводы и список литературы. Каждая глава завершается подведением итогов и формулировкой промежуточных выводов, что облегчает восприятие изложенного материала.

Во **введении** приведены общие сведения о диссертационной работе; обоснована актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы; обозначены цели и задачи работы, объекты исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; указан личный вклад соискателя; дана информация об апробации диссертационной работы.

Первая глава, представляющая собой литературный обзор, посвящена анализу литературных источников по структуре, кислородной нестехиометрии, структурно-фазовой и химической стабильности оксидов со смешанной электронно-дырочной и кислород-ионной проводимостью; описанию методов определения кислородной нестехиометрии и кислородной проницаемости таких оксидов; методов повышения стабильности оксидов на основе кобальтитов щелочноземельных металлов. Показано существенное расхождение имеющихся в литературе сведений о кислородной нестехиометрии оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Обоснована постановка цели и задач диссертационной работы.

Во **второй** главе приводится описание экспериментальных методик, использованных для выполнения автором диссертационного исследования.

Третья глава посвящена характеристикам объектов исследования. Показана микроструктура поверхности исследованных мембран, их рентгенограммы, в том числе в зависимости от температуры, значения кислородной нестехиометрии, особенности структуры и фазового состава оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, приводятся данные по стабильности оксида $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в сравнении с $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Таким образом, примененный автором подход к повышению стабильности базового состава перовскита дал положительный результат. В третьей главе обсуждаются результаты измерения кислородной нестехиометрии с помощью подхода, разработанного ранее в лаборатории, в которой соискатель выполнял диссертационную работу. Показано наличие двухфазной области, содержащей фазы «низкотемпературного» ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и «высокотемпературного» перовскита ($\text{Fm}\bar{3}\text{c}$), рассчитаны термодинамические параметры оксидов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0$ и 0.02).

Четвертая и **пятая** главы посвящены исследованию кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран, соответственно, на основе исследуемых оксидов. Показано, что в случае с дисковой мембраной лимитирующей стадией кислородного переноса является объемная диффузия кислорода, тогда как в случае микротрубчатой мембраны лимитирующей стадией являются «поверхностные стадии кислородного обмена». Последний вывод делается на основании сравнения газоплотного слоя микротрубчатой мембраны с характеристической толщиной, зависящей от коэффициентов

обмена и диффузии кислорода. Кислородные потоки микротрубчатой мембраны выше по сравнению с дисковой.

В **шестой** главе описывается разработанный новый способ прямого нагрева микротрубчатых мембран электрическим током, что, как показано в работе, позволяет увеличить их производительность более чем в два раза

В **седьмой** главе приведены результаты *in situ* исследования структуры питающей и проницаемой сторон мембраны в рабочих условиях. Установлено, что структура микротрубчатой мембраны определяется температурой и парциальным давлением кислорода с питающей стороны и лимитируется десорбцией кислорода.

Полный объем диссертации составляет 110 страниц, библиографический список содержит 103 ссылки. По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных российских и зарубежных журналах и 11 тезисов докладов научных мероприятий различного уровня.

Содержание автореферата полностью отражает содержание диссертационной работы, а содержание диссертационной работы в полной мере опубликовано в открытой печати. Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Рекомендации об использовании результатов диссертационной работы. Материалы, разработанные в данной диссертационной работе, а также методы их исследования, могут быть использованы в научной деятельности в Институте физики твердого тела РАН (Черноголовка), Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва), Институте химии твердого тела УрО РАН (Екатеринбург), Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, на предприятиях, связанных с производством электрохимических устройств: РФЯЦ-ВНИИТФ (Снежинск), Уральский электрохимический комбинат (Новоуральск). Полученные автором теоретические результаты диссертационной работы могут применяться в учебном процессе при изучении курсов «Химия твердого тела», «Физическая химия» и «Электрохимия».

При ознакомлении с работой возник ряд **вопросов и замечаний**:

- 1) Не ясно, к какой «this work»-работе относятся результаты, представленные в виде рисунка-таблицы на стр. 20.
- 2) Не хватает ссылки на метод дифракции нейтронов как на «прямой» метод определения содержания кислорода на стр. 24.
- 3) Дублируется ссылка [82] и [90].
- 4) Неудачным представляется формулировка второй задачи: «влияние допанта на физико-химические свойства...». Все-таки, стоило уточнить, о каких именно физико-химических свойствах идет речь.

5) Из текста диссертации непонятно, кто проводил уточнение структуры методом Ритвелда, а также для чего эти данные использовались. Они совсем не представлены в работе.

6) Соискатель упускает обсуждение химического состава и структуры фазы, которая кристаллизуется в области контакта между зернами, особенно для образца оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$ с $x = 0.10$, о чем явно свидетельствуют микрофотографии.

7) Очень недостает сравнения полученных автором данных по кислородной нестехиометрии и кислородной проницаемости с данными, имеющимися в литературе.

8) Также крайне полезным было бы сравнение полученной эффективной энергии активации из данных по кислородной проницаемости для двух режимов: диффузионно-контролируемого и с лимитирующей стадией, связанной с обменом на поверхности, для дисковой и микротрубчатой мембраны, соответственно. Тем более, что в литературе найти данные по энергиям активации обмена и диффузии кислорода для оксида $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ не представляет особого труда. Это украсило бы работу, тем более, что корреляция между этими данными есть, и этот факт служит дополнительным доводом в пользу определенных автором лимитирующих стадий кислородного транспорта через исследуемые мембраны.

9) Не вполне обоснованным кажется распределение химического потенциала кислорода в объеме мембраны (как постоянное значение по всему объему мембраны), представленной на рис. 59 стр. 93 диссертации и на рис. 13 (справа) стр. 18 автореферата.

10) Кроме того, в работе есть ряд неудачных выражений, например, «представление нестехиометрических оксидов в виде «твердых растворов», «энтальпия константы равновесия»; неправильно примененных знаков препинания, особенно тире и двоеточия, например, на стр. 12 и 13.

Изложенные замечания не затрагивают сути материала, представленного в диссертации, и не снижают общего положительного впечатления от работы. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для создания высокоэффективных материалов для смешанно-проводящих мембран и кислородных электродов твердооксидных электрохимических устройств. По своему содержанию, объему выполненной работы, актуальности, новизне полученных результатов, их практической значимости диссертационная работа Попова Михаила Петровича «Изучение влияния модификации вольфрамом на функциональные свойства перовскита состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует специальности 02.00.21 – химия твердого тела, отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней от 24 сентября 2013 г. № 842, в которой решена важная научная задача: исследование влияние модификации перовскита $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ вольфрамом на

стабильность и кислородо-обменные свойства мембран на его основе, а ее автор, Попов Михаил Петрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Отзыв на диссертационную работу обсужден и утвержден на собрании Отдела электрохимии твердого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, протокол № 1 от 15 февраля 2017.

Заведующий Отделом
электрохимии твердого тела
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, кандидат
химических наук,
amv@ihte.uran.ru

Максим
Васильевич
Ананьев

Подпись М. В. Ананьева заверяю.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, кандидат химических наук



Анна
Олеговна
Кодинцева

Адрес:

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая 20,
Екатеринбург, Россия, 620137,
e-mail: ihfo@ihte.uran.ru
Тел./факс: (343) 374-59-92