

УТВЕРЖДАЮ

Директор института

М.В. Ананьев

30 октября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук 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 Е.В. Шубниковой – развитие и продолжение исследований, проводимых в ИХТТМ СО РАН по регулированию функциональных свойств нестехиометрических оксидов со структурой перовскита путем их допирования сегнетоактивными многозарядными катионами (Nb, Ta, Mo, W), что позволяет увеличить фазовую и химическую стабильность этих материалов. Выбранные объекты изучения – оксиды $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, в которых ионы кобальта частично замещены катионами W^{6+} и Mo^{6+} - это **новые**, весьма перспективные **материалы**. Поиску и развитию подходов к улучшению свойств подобных материалов в настоящее время уделяется большое внимание исследователями многих стран в связи с созданием экологически безопасной распределенной энергетики. Поэтому работа Е.В. Шубниковой является весьма **актуальной** и важной в **теоретическом** и **практическом отношении**, т.к. в ней развивается **новая стратегия** модификации свойств перовскитоподобных оксидов и предлагаются конкретные составы оксидов для практического использования в качестве кислородпроницаемых мембран и катодов твердооксидных топливных элементов. Значимость работы подтверждается поддержкой её выполнения многочисленными грантами РФФИ, Интеграционных программ Сибирского отделения РАН, Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, Программой фундаментальных исследований Президиума РАН, Грантом РНФ.

Диссертационная работа Е.В. Шубниковой, выполненная в лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка сокращений и используемых обозначений и списка литературы. Она изложена на 144 страницах и содержит 96 рисунков, 11 таблиц и список литературы из 124 наименований.

Во введении обосновывается актуальность работы, обозначены цели и задачи, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована апробация работы в виде количества опубликованных научных статей и докладов на конференциях, показан личный вклад диссертанта в проведение экспериментальных исследований, подготовку и оформление публикаций.

1-я глава представляет собой литературный обзор. Рассматривается структура перовскитоподобных оксидов на основе $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF), подробно описаны фазовые превращения в них в зависимости от внешних условий (температуры, давления кислорода), ингибирующее влияние CO_2 – явлений влияющих на проводимость и скорость обмена с газом, описаны известные в научной литературе способы увеличения фазовой и химической стабильности подобных оксидов, в том числе путем изоморфного замещения кобальта сегнетоактивными высоко-зарядными катионами (Nb, Ta, Mo, W) за счет создания композиционного беспорядка в структуре перовскита, описано применение оксидов на основе SCF и BSCF в качестве кислородпроницаемых мембран для каталитических мембранных реакторов и катодов твердооксидных топливных элементов. Рассмотрены способы модификации структуры и кислородная проницаемость дисковых и микротрубчатых мембран на основе SCF и BSCF оксидов. Из литературного обзора логично вытекает постановка цели и задач исследования.

Во 2-ой главе описаны методы синтеза исследуемых оксидов и получения из них образцов в виде дисков и микротрубчатых мембран. Кратко изложены методы исследования: РФА, в том числе *in situ* при повышенных температурах, Мессбауэровская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, описаны установки для получения данных при построении «3- δ -T- $p\text{O}_2$ » диаграмм, измерения кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран, электропроводности. Использование для синтеза, аттестации образцов и получения экспериментальных результатов хорошо апробированных подходов и комплекса современных высокоинформативных методов электрофизического и электрохимического эксперимента позволило автору получить большой массив **достоверных** данных. С учетом трудоёмкости большинства экспериментов и их нетривиальности впечатляет объем проведенных исследований. Правильный выбор методик исследования позволил автору успешно **решить поставленные задачи**.

В 3-ей главе представлены результаты детального изучения структуры нестехиометрических оксидов $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.02 \geq x \leq 0.2$) (SCFW_x) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{Mo}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \geq x \leq 0.15$) (BSCFM_x) методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. В обеих системах в результате допирования катионами

W^{6+} и Mo^{6+} образуется специфическая доменная микроструктура, состоящая из наноразмерных упорядоченных доменов двойных перовскитов Sr_2CoWO_6 и $(Ba/Sr)CoMoO_6$ для SCFW_x и BSCFM_x, соответственно (это подтверждено также данными Мессбауэровской спектроскопии), что расширяет температурный диапазон устойчивости кубической фазы нестехиометрического перовскита. Как показано РФА *in situ* и *ex situ*, образовавшаяся структура стабильна в широком диапазоне парциальных давлений кислорода (10^{-4} - 0.21 атм.), а оксиды BSCFM_x стабильны и в чистом кислороде при $T=700^\circ C$. Примененная автором методология микроструктурных исследований очень плодотворна и не оставляет сомнений в достоверности полученных результатов.

В 4 и 5 главах представлены результаты по изучению кислородопроницаемости материалов $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$) и BSCFM_x ($x=0, 0.05$) в виде дисков и микротрубчатых (МТ) мембран, соответственно, в зависимости от температуры и давления кислорода. Обсуждается механизм кислородопроницаемости и высказываются предположения о лимитирующих стадиях процесса. Введение катионов вольфрама в SCF привело к небольшому снижению потока кислорода через мембрану, некоторому улучшению её механических свойств и увеличению стабильности в атмосфере с 20% CO_2 . Путем варьирования толщины дисков и активации обмена кислорода нанесением серебра на поверхность образца, автор приходит к заключению, что при температурах выше $800^\circ C$ скорость потока кислорода определяется диффузией в объеме, а при более низких – реакцией на поверхности оксида. Сменой лимитирующей стадии автор объясняет излом на температурной зависимости кислородного потока через мембрану в координатах Аррениуса.

Введение молибдена в BSCF приводит к увеличению потока кислорода через микротрубчатую (МТ) мембрану, при этом поток кислорода достигает рекордных значений при $T=900^\circ C$ на воздухе (~ 9.8 мл $см^{-2}$ $мин^{-1}$) по сравнению с литературными данными. Состав $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{x0.05}O_{3-\delta}$ показал устойчивость в режиме термоциклирования (150 циклов в диапазоне $600-800^\circ C$), стабильность потока кислорода в течение 180 часов, а также при контакте с CO_2 . Для анализа механизма кислородопроницаемости через МТ мембрану автор применил оригинальную полуэмпирическую математическую модель, которая дала адекватное описание эксперимента и позволила рассчитать энергию активации транспорта кислорода через мембрану. Сравнение её значения с независимыми литературными данными позволило предположить, что поток кислорода через МТ мембрану контролируется её поверхностью.

В 6-й главе представлены результаты измерения электропроводности оксидов BSCFM_x на воздухе, которая оказалась выше, нежели у исходного оксида. Автор на основе проведенных ею структурных исследований предполагает, что это может быть связано с

«наноструктурированием и образованием композита из когерентно сочлененных доменов». Показано отсутствие заметного взаимодействия BSCFM10 с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в течение 240 часов при 800°C на воздухе, что позволило рекомендовать данный оксид в качестве катода для среднетемпературных топливных элементов.

В заключении сформулированы выводы по результатам работы, в которых обобщены основные фактические данные и их интерпретация.

При знакомстве с диссертационной работой возникли приведенные ниже замечания и вопросы.

1. Автор предполагает, что увеличение проводимости допированного молибденом BSCF – результат «наноструктурирования и образования композита из когерентно сочлененных доменов» (с.122) что приводит, видимо, к увеличению коэффициента диффузии кислорода. Не совсем понятно, в чем состоит противоречие с результатами работы Баумистера с соавт. [56], которые связали уменьшение проводимости BSCF после допирования ниобием с изменением концентрации носителей тока за счет взаимодействия с газовой фазой?

Было бы очень важно и интересно получить прямую связь структуры перовскита с проводимостью. Это требует микроструктурного анализа образцов после измерения проводимости, который подтвердил бы устойчивость образовавшейся структуры под током, определения чисел переноса носителей тока и т.п. Возможно, в дальнейшем автор продолжит работу в этом направлении?

2. В работе констатируется отсутствие взаимодействия BSCFM10 с электролитом на основе диоксида церия в течение 240 часов при 800°C . В принципе для подобных материалов этот факт известен (см. например, J.D. Sirman et. al. Cation diffusion into a CGO electrolyte. Proc. Electrochem. Soc., PV 1997-40, 1159-1168 (1997). Однако неизвестно, как на химической совместимости этих материалов скажется поляризация электрода. В этом направлении также требуются дополнительные эксперименты прежде чем уверенно рекомендовать данный состав в качестве катода ТОТЭ.

3. Недостаточно охарактеризованы образцы по содержанию в них примесей. Хотелось бы видеть данные для сравнения элементного состава объема и поверхности полученных образцов. Не указана плотность образцов при измерениях электропроводности, а только размер зерен и внутренних пор. Известно, что плотность образца существенно влияет на измеряемое значение проводимости.

4. В литературном обзоре (раздел 1.3.2) и при обсуждении результатов в гл. 4 и 5, где идет речь о механизме транспорта кислорода через СКЭП мембраны, межфазном обмене, диффузии, смене лимитирующей стадии в зависимости от толщины мембраны или температуры, неполно использованы независимые литературные источники, в частности

отечественных авторов.

5. При общем хорошем качестве оформления работы автору не удалось избежать некоторых недостатков: небрежности при написании раздела 1.3.4.; неудачных выражений, например, «вычислить энергии активации ...кинетики поверхностных реакций» (с. 36); «приводят к...увеличению транспортных характеристик катодных материалов» (с. 84); отсутствуют обозначения осей ординат на рис. 16 и 17; в списке литературы отсутствует ссылка под № 64 и некоторых других.

Сделанные замечания не касаются существа работы и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

Публикации и апробация работы. Работа прошла достаточную апробацию: опубликовано 5 статей в рецензируемых российских и зарубежных изданиях и 22 тезиса докладов на научных конференциях различного уровня.

Соответствие работы научной специальности. Тематика диссертационной работы, объекты и методики проведения экспериментов соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.21 – «химия твердого тела». Согласно формуле специальности, в работе исследованы кристаллические материалы и гетерофазные системы. Область исследования соответствует пп. 2, 5-8 паспорта специальности.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации. Основное содержание и выводы диссертации достаточно полно отражены в автореферате и научных публикациях соискателя.

Общая оценка содержания диссертации. В целом диссертационная работа Шубниковой Е.В. является завершенным исследованием, в котором автор благодаря верному выбору методов и теоретических подходов получил большой массив новых достоверных экспериментальных данных о структуре и свойствах замещенных феррокобальтитов стронция – бария, что является ценным вкладом в химию перовскитоподобных оксидов. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в деятельности научно-исследовательских и образовательных организаций, работающих в области синтеза и исследования неорганических материалов: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), ФГБУН

Институт физики твердого тела (г. Черноголовка), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова и др.

Заключение. Диссертационная работа Шубниковой Елены Викторовны «Структура и кислородная проницаемость оксидов со смешанной проводимостью $Sr_{1-y}Ba_yCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ ($M=W, Mo$)», удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9 – 11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (ред. от 28.08.2017). Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, полностью соответствует 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.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на научном собрании лаборатории ТОТЭ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (протокол № 4 от 23.10.2018 г.).

Главный научный сотрудник лаборатории
твердооксидных топливных элементов
доктор химических наук
+7 922 141 1167
E.Kurumchin@ihte.uran.ru



Курумчин Эджем Хурьятбекович
25 октября 2018 г.

Подпись Э.Х. Курумчина заверяю.
Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения Российской академии наук, к.х.н.



А.О. Кодинцева

Адрес:
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20,
ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН

