УТВЕРЖДАЮ:

И.О. Директора ФГБУН Института электрофизики
Уральского отделения РАН
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН
_____Чайковский С.А.
«04» сентября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Филатова Никиты Михайловича «Синтез и физико-химические свойства твердых электролитов на основе гафната стронция», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

На отзыв представлены:

- текст диссертационной работы на 173 страницах, включая 75 рисунков, 22 таблицы, библиографический список из 140 источников; диссертация содержит введение, шесть глав, заключение, список сокращений, список литературы;
- автореферат диссертации на 22 страницах, включая список статей в рецензируемых журналах и патент.

Актуальность темы работы

Диссертационная работа Филатова Никиты Михайловича посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств твёрдых электролитов на основе гафната стронция, перспективных для применения в твердооксидных топливных элементах и электролизёрах среднетемпературного рабочего диапазона. Создание таких электролитов является актуальной задачей.

Среди известных протонпроводящих оксидов цераты бария и стронция обладают наиболее высокой проводимостью, однако они нестабильны в атмосфере, содержащей углекислый газ и водяной пар, из-за образования карбонатов и гидроксидов, что ограничивает их практическое использование. Цирконаты бария химически устойчивы, но их проводимость существенно ниже, чем у цератов. Гафнаты щёлочноземельных элементов занимают промежуточное положение: они демонстрируют повышенную термическую и химическую стабильность по сравнению с цератами и потенциально более высокую ионную проводимость, чем цирконаты. Однако сведения о свойствах электролитических акцепторно-допированных гафнатов стронция в литературе практически отсутствуют. Комплексное исследование этих соединений позволит получить недостающие знания и обоснованно выбрать перспективные составы высокопроводящих электролитов для электрохимических устройств.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование, отличающееся внутренним единством и строгой логикой построения. Уже на этапе постановки задачи автором аргументированно показано, что создание протонных электролитов, способных стабильно работать в среднетемпературных электрохимических устройствах, требует получения систематических сведений о влиянии акцепторных добавок на свойства гафната стронция. Данное положение определило цель и задачи работы, а также последовательность их решения.

Теоретической основой исследования послужил глубокий анализ литературных данных по кристаллохимии, фазовым превращениям и дефектообразованию в гафнатах щелочноземельных элементов, дополненный сопоставлением с цератами и цирконатами. Это позволило автору чётко определить список нерешённых вопросов и обосновать направленность собственных экспериментов.

Применение комплекса современных взаимодополняющих методов — рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дилатометрии, термогравиметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также импедансной спектроскопии и четырёхзондового метода в широком диапазоне температур и контролируемых атмосфер — обеспечило разностороннюю аттестацию синтезированных материалов и достоверность полученных результатов.

Экспериментальные данные получены для твёрдых растворов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Y, Yb, Lu). Автором впервые систематически изучено влияние химической природы и концентрации допанта на кристаллическую структуру: для всех составов зафиксирована ромбическая структура с пространственной группой Pbnm, определены границы областей гомогенности. Показано, что увеличение ионного радиуса допанта закономерно приводит к возрастанию параметров и объёма элементарной ячейки, а также оказывает существенное влияние на микроструктуру керамики: средний размер зерна и относительная плотность возрастают.

Термическое расширение охарактеризовано величинами ТКЛР ($9.2 – 10.3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}), сопоставимыми с другими твёрдыми электролитами. Исследование гидратации, выполненное с помощью термогравиметрического анализа, позволило установить, что степень гидратации для Sc- и Lu-содержащих составов достигает ~90 %, а величины стандартных энтальпий гидратации (около –110 кДж/моль) близки к значениям, характерным для цирконатов. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния не обнаружено образования карбонатов и гидроксидов на поверхности образцов при температурах выше 400 °C, что свидетельствует об их высокой химической стабильности в условиях, приближенных к эксплуатационным.

При изучении электропроводности автором проведено разделение вкладов объёма и границ зёрен, установлено, что как общая, так и ионная проводимости возрастают в ряду допантов $Y^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$. Показано, что в сухой окислительной атмосфере преобладает дырочный перенос, во влажной окислительной среде реализуется смешанный ионно-дырочный, а при температурах ниже 600 °C во влажной восстановительной атмосфере образцы, допированные Sc, Y и Lu, становятся практически униполярными протонными проводниками. Результаты исследования содопирования в системе $SrHf_{0.8}Sc_{0.2}R_xO_{3-\delta}$ (R = Y, Lu) показывают, что частичное замещение скандия иттрием ведёт

к снижению проводимости, тогда как введение лютеция (x = 0.10) даёт выраженный положительный эффект: проводимость возрастает до 12 мСм/см при 700 °C, а сопротивление границ зёрен заметно снижается.

Завершает исследование практическая апробация: изготовленный на основе электролита $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ амперометрический датчик для определения NO или паров воды в атмосфере азота продемонстрировал высокую чувствительность, воспроизводимость и малое время отклика, что подтверждает работоспособность разработанных материалов в качестве электролитов для электрохимических устройств. Тем самым, в работе проведены фундаментальные исследования и практическая апробация материала в электрохимическом устройстве, что придаёт ей характер завершённого исследования.

Содержание диссертации полностью соответствует поставленной цели и сформулированным задачам. Все разделы работы логически взаимосвязаны, каждый последующий этап исследования опирается на результаты предыдущего. Выводы непротиворечивы, экспериментально обоснованы и адекватно отражают полученные результаты.

Результаты работы опубликованы в 12 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах, 1 патент и 7 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Автором впервые систематически изучено влияние акцепторных допантов (Sc, Y, Yb, Lu) на кристаллическую структуру, фазовую стабильность, процессы гидратации и транспортные свойства гафната стронция. Установлены области гомогенности твёрдых растворов, выявлены корреляции между природой и концентрацией допанта с параметрами элементарной ячейки, микроструктурой и электропроводностью. Продемонстрирована возможность существенного повышения проводимости и снижения сопротивления границ зёрен за счёт содопирования лютецием и скандием, что позволило достичь значений проводимости до 12 мСм/см при 700 °C. Кроме того, установлены условия, при которых материалы ведут себя как практически униполярные протонные проводники, что важно для целевого применения.

Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость результатов подтверждена успешной апробацией разработанной керамики в качестве электролита амперометрического датчика для определения NO и паров воды. Продемонстрированные высокие чувствительность, воспроизводимость и малое время отклика показали обоснованность рекомендаций автора по использованию материалов в твердооксидных электрохимических устройствах.

Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и теме

Содержание диссертации соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 1.4.6. «Электрохимия»: п. 1. «Термодинамические и транспортные свойства твердых ион-проводящих систем» - акцепторно-допированных гафнатов стронция; п. 3. «Адсорбционные явления» при контакте гафнатов стронция с водяным паром и углекислым газом; п. 5. «транспортные явления в твердых средах» - установление природы переноса

заряда в зависимости от температуры, влажности и парциального давления кислорода в акцепторно-допированных гафнатах стронция; п. 9. «экспериментальное исследование электрохимических сенсоров» - амперометрического датчика с использованием керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ в качестве электролита; п. 10. «оптимизация электролитов и мембран» - оценка перспективности изученных оксидов как протонных электролитов и ионно-электронных мембран.

Соответствие автореферата диссертации её содержанию

Автореферат соответствует представленной диссертационной работе и кратко отражает ее содержание.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты диссертационной работы имеют бесспорный практический интерес для коллективов, работающих в области электрохимических устройств на твердых электролитах, в частности, для Института физики твердого тела РАН, Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Московского государственного университета им. М.В, Ломоносова, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Замечания по диссертационной работе

1. Замечания по оформлению: 1) Неверно пронумерованы подразделы в пункте 2.2, после пункта 2.2.3 должно быть 2.2.4 и далее. 2) Графическая часть рисунков 2.2 и 3.5 и подрисуночные подписи к ним разделены разрывом страницы. 3) Таблицы 1.2, 3.5 и 3.6 также расположены на двух страницах, хотя их можно разместить на одной. 4) Данные рис. 5.9 и таблицы 5.3 не совпадают.
2. Глава 2, стр. 54. Какой вклад в спекание гафнатов стронция вносит выдержка при более низкой температуре (1450°C)?
3. Глава 3, стр. 79, табл. 3.2: В зависимости от применяемой технологии синтеза для $SrHf_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ получены различные объёмы элементарной ячейки (274.85 $Å^3$ для образца, полученного растворным методом, и 283.82 $Å^3$ – для образца, полученного твердофазным методом). Чем обусловлено данное различие?
4. При расчёте концентрации протонов по данным ТГ автор использует изменение массы Δm. Однако на кривых ТГ может наблюдаться изменение массы не только за счет дегидратации порошковых материалов, но и за счёт выделения других газов. Проводились ли такие исследования и как это могло влиять на изменение массы?
5. Автором приводятся данные по относительной плотности спеченных образцов керамики различного состава (Таблица 3.4), из которой видна существенная вариация значений плотности. Полученные автором зависимости свойств проводимости от количества и природы допанта могут включать в себя дополнительный вклад различной относительной плотности керамики. Как фактор спекаемости керамики в отношении полученных выводов по проводимости электролитов может быть прокомментирован?
6. Глава 4, стр. 106, табл. 4.2: При 600°C для большинства составов $t_{ion}>0.68$, однако для иттербий-допированных составов ($SrHf_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$) значения t_{ion} значительно ниже (0.26–0.33) по сравнению с другими составами. Чем обусловлено такое снижение числа переноса? С чем можно связать нетипичную зависимость числа переноса ионов от

температуры для гафната стронция, допированного иттербием, а именно, увеличение t_{ion} с ростом температуры до 800 °С?

7. Вольт-амперные характеристики амперометрического датчика демонстрируют выход значений тока на насыщение с ростом напряжения, однако дальнейший рост напряжения приводит и к последующему росту тока, например, на Рис. 6.4 а,б. Какой механизм может лежать в основе данного эффекта, учитывая невысокий уровень приложенных напряжений ~1.4-1.5 В? Как подтвердить возможную генерацию электронных носителей в данных условиях, отмеченную автором?
8. В чем принципиальная выгода использования $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ в амперометрическом датчике по сравнению с другими твердыми электролитами?

Сделанные замечания не влияют на общую, положительную оценку диссертационной работы Филатова Н.М., являющейся законченным научным исследованием, выполненным автором на высоком методическом уровне.

Общее заключение по работе

Диссертация представляет законченную научно-исследовательскую работу, в которой решена задача установления закономерностей влияния акцепторного допирования и содопирования на структуру и функциональные характеристики гафнатов стронция, как перспективных протонных электролитов, что вносит существенный вклад в развитие электрохимии протонпроводящих твердых оксидов. По актуальности поставленных задач, научной новизне, объему, уровню опубликованных работ, практической значимости, достоверности полученных результатов и степени обоснованности выводов диссертация соответствует п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в актуальной редакции) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Филатов Никита Михайлович заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 – Электрохимия.

Диссертационная работа Филатова Никиты Михайловича заслушана и обсуждена на заседании тематического семинара «Синтез и физико-химические свойства твердых электролитов на основе гафната стронция» 02 сентября 2026 года, протокол № 3.

Доктор химических наук, заведующий
лабораторией комплексных
электрофизических исследований
ИЭФ УрО РАН
Калинина Елена Григорьевна _____ Е.Г. Калинина

Подпись Калининой Е.Г. заверяю!

Ученый секретарь ИЭФ УрО РАН,
кандидат физико-математических наук,
Кокорина Елена Евгеньевна _____ Е.Е. Кокорина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, 620105, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106, Телефон: (343) 267-87-96, E-mail: admin@iep.uran.ru