ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Филатова Никиты Михайловича
на тему «Синтез и физико-химические свойства твердых электролитов
на основе гафната стронция»
по специальности 1.4.6. Электрохимия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Диссертационная работа Филатова Никиты Михайловича посвящена установлению закономерностей влияния гетеровалентного катионного допирования на ионный транспорт в сложных оксидах на основе гафната стронция.

Актуальность диссертационного исследования. Сложные оксиды, обладающие высокой кислород-ионной и протонной проводимостью, обладают высоким потенциалом для применения в качестве электролитов в твердооксидных электрохимических устройствах – топливных элементах, электролизерах, датчиках, концентраторах и т.д. В этой связи, разработка новых материалов с высокой ионной проводимостью является актуальной материаловедческой задачей. Повышенный интерес к протонпроводящим материалам обусловлен тем, что рабочие температуры электрохимических устройств на их основе могут быть существенно снижены (до 500–700°C) по сравнению с устройствами на кислород-ионных электролитах (800–1000°C). Это позволит значительно замедлить деградацию всех компонентов, повысить надежность и срок службы устройств. Кроме того, использование протонных электролитов предотвращает разбавление водородного топлива водой на аноде топливного элемента и обеспечивает достижение более высоких значений КПД. Однако многие известные протонные электролиты, такие как цераты, церато-цирконаты, станнаты стронция и бария, имеющие высокую протонную проводимость, не обладают достаточной химической устойчивостью, что ограничивает их использование. Поэтому создание новых протонных электролитов, в которых высокая протонная проводимость сочетается с высокой устойчивостью, является актуальной проблемой. Гафнаты щелочноземельных элементов устойчивы к воздействию углекислого газа и паров воды, а также в сильно восстановительных атмосферах, что выгодно отличает их от других протоников, однако их транспортные свойства изучены недостаточно. Практически неизученными остаются материалы на основе гафната стронция. Поэтому тематика настоящего исследования, направленная на установление закономерностей влияния акцепторного допирования на кристаллическую структуру и физико-химические свойства гафната стронция, несомненно является **актуальной**.

Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (№ 125020501556-0).

Для решения поставленных в работе задач использовался **комплекс современных методов исследования**. Фазовый состав и кристаллическая структура образцов исследованы методами рентгеновской дифракции. Микроструктура и элементный состав изучены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Функциональные свойства материалов исследованы с помощью комплекса взаимодополняющих методов: метода дилатометрического анализа для изучения термического расширения, метода термогравиметрического анализа для измерения гидратации, метода спектроскопии комбинационного рассеяния для оценки химической устойчивости, четырёхзондового метода на постоянном токе и метода импедансной спектроскопии для изучения транспортных характеристик образцов. Выбор методов исследования обоснован и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей. Использование взаимодополняющих методов исследования, выполнение экспериментов на современном высокоточном оборудовании, согласованность результатов, полученных разными методами, определяют **достоверность и надежность** полученных данных.

Научная новизна работы заключается в том, что полученные результаты дополняют знания о влиянии акцепторного допирования, в том числе двойного, на функциональные свойства оксидов на основе гафната стронция. В работе впервые определены границы областей образования однофазных твердых растворов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y). Установлено, что электропроводность полученных твердых растворов возрастает в последовательности Y–Yb–Sc–Lu при одинаковой концентрации допанта и с увеличением концентрации допанта. Выявлена высокая гидратационная емкость допированных гафнатов стронция. Показано, что образцы, допированные скандием, лютецием и иттрием, являются униполярными протонными проводниками во влажных восстановительных атмосферах при 600°C.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертации сомнений не вызывают, так как они основаны на современных представлениях материаловедения, системном исследовании структуры и физико-химических свойств допированных гафнатов стронция; обоснован выбор наиболее перспективных электролитов, один из которых испытан в качестве электролита в электрохимическом датчике.

Создание новых протонпроводящих материалов на основе гафната стронция, обладающих как хорошими транспортными и гидратационными свойствами, так и высокой устойчивостью в сильно восстановительных средах имеет большое **практическое значение.** В качестве важного практического результата следует выделить то, что керамика на основе гафната стронция была апробирована в качестве электролита в амперометрическом датчике для определения концентраций монооксида азота и паров воды. Полученные автором экспериментальные результаты имеют **фундаментальный материаловедческий характер**, поскольку служат физико-химической основой создания устойчивых протонпроводящих материалов.

Диссертационная работа Филатова Н.М. имеет логичную структуру. Материал представлен на 173 страницах, включает 75 рисунков и 22 таблицы. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, который насчитывает 140 источников. В конце каждой главы сформулированы выводы, кратко описывающие основные результаты, что облегчает восприятие материала.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена анализу известных сведений о структуре и фазовых переходах в гафнатах щелочноземельных элементов, особенностях синтеза и спекаемости гафнатов, их химической стабильности. Рассмотрены модели образования дефектов при акцепторном допировании гафнатов и при взаимодействии с парами воды, транспортные свойства и примеры применения этих материалов в электрохимических устройствах. Подчеркивается, что гафнаты отличаются более высокой химической и термической устойчивостью по сравнению с протонпроводящими перовскитами на основе цератов и церато-цирконатов щелочноземельных элементов. Обоснована необходимость исследования перовскитов на основе гафната стронция, электротранспортные свойства которых практически не изучены.

Во второй главе описываются методы синтеза и экспериментальных исследований, применяемые в настоящей работе, а также методы анализа экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры, микроструктуры и термического поведения образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Y, Yb). Установлено, что область образования однофазных твердых растворов сужается при

увеличении ионного радиуса допанта. Показано, что исследуемые материалы обладают важными с точки зрения применения в протонных топливных элементах и электролизерах свойствами – высокой гидратационной емкостью и инертностью в контакте с углекислым газом и парами воды.

В четвертой главе представлены результаты исследования электропроводности плотных керамических образцов $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M = Sc, Lu, Yb, Y). С помощью метода импедансной спектроскопии установлено, что проводимость керамики $SrHf_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ лимитируется сопротивлением межзеренных границ. Установлено, что проводимость оксидов, допированных скандием, лютецием и иттрием, является преимущественно протонной во влажных восстановительных атмосферах при умеренных температурах (~600°C). Составы с наиболее высокой протонной проводимостью рекомендованы автором для применения в качестве протонных электролитов в среднетемпературных электрохимических устройствах.

В пятой главе изучено влияние двойного допирования (скандием-лютецием и скандием-иттрием) на структуру, микроструктуру и транспортные свойства гафната стронция. Установлено, что введение наряду со скандием иттрия приводит к снижению общей проводимости, а лютеция – к увеличению, правда в основном за счет роста дырочной проводимости. Благодаря высокой смешанной дырочно-ионной проводимости во влажных окислительных атмосферах оксиды $SrHf_{0.8}Sc_{0.2-x}Lu_xO_{3-\delta}$ рекомендованы автором для применения в качестве ионно-электронных мембран.

В шестой главе представлены результаты апробации плотной керамики $SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$ в качестве электролита в амперометрическом датчике для измерения концентраций паров воды и монооксида азота, которые продемонстрировали принципиальную возможность применения электролитов на основе гафната стронция в электрохимических устройствах.

На основании анализа представленных в диссертационной работе результатов автором сформулировано **заключение,** в полной мере соответствующее цели работы и поставленным задачам.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертационной работы и ее выводы.

Результаты диссертационной работы Филатова Н.М. были представлены научной общественности на 7 российских и международных конференциях. Основные результаты работы опубликованы в 5 научных статьях в изданиях, определенных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа и автореферат аккуратно оформлены, хорошо иллюстрированы, изложены грамотным русским языком.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Из описания методических приемов приготовления образцов неясно, как были выбраны время помола образцов, как и в каких единицах рассчитаны потери при прокаливании, как выбирали соотношение масс образца и добавки пластификатора, отсутствует ли взаимодействие серебряных контактов с образцом при измерении электрофизических параметров образцов.
2. Ионные и эффективные радиусы Yb и Lu близки. Чем, кроме геометрических соображений, обусловлен их выбор в качестве допантов?
3. При гетеровалентном замещении с ростом концентации допанта возрастает и число кислородных вакансий. Как это отражается на концентрационных и температурных зависимостях кристаллохимических параметров и КТР?
4. С чем может быть связано изменение линейной концентрационной зависимости объема элементарной ячейки при повышенных концентрациях Lu (рис. 5.3 диссертации)?
5. Почему наблюдаются различные тенденции в поведении чисел переноса ионов: в образцах, допированных скандием, лютецием и иттрием, они уменьшаются с ростом температуры, а в образцах, допированных иттербием, возрастают (рисунок 4.8 б)?
6. Как учитывали электронную составляющую проводимости образцов, которая в воздушной атмосфере существенна, при расшифровке спектров импеданса?
7. На большей части графикав и в таблицах не указаны погрешности в определении кристаллохимических параметров.
8. В автореферате и тексте диссертации есть несколько опечаток. На стр.4 автореферата в формуле твердого раствора $SrHf_{0,8}Sc_{0,2-x}R_yO_{1-\delta}$ должен быть x вместо y. На с. 10 автореферата и на с. 138 диссертации неверно указаны единицы измерения проводимости (мС·см$^{-1}$ вместо мСм·см$^{-1}$). На рис.2 автореферата правильно было бы написать «изменение массы».

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Данные, полученные с использованием различных методов, хорошо

согласуются между собой. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны.

Считаю, что диссертационная работа Филатова Никиты Михайловича на тему «Синтез и физико-химические свойства твердых электролитов на основе гафната стронция» представляет собой законченное научное исследование и отвечает требованиям пп. 9-11,13,14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 (в действующей редакции), а ее автор, Филатов Никита Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент,
Красненко Татьяна Илларионовна,
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
лаборатории оксидных систем
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН

«14» августа 2026 Красненко Т.И.

Подпись Т.И. Красненко заверяю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Липина О.А.

Контактная информация:
Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91,
ИХТТ УрО РАН
Телефон: +7 (343) 362-33-03
E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru