ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Тарутиной Лианы Раисовны
«Смешанные ионно-электронные проводники на основе Fe-допированных цератo-цирконатов бария», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Актуальность избранной темы.

Актуальность исследования определяется глобальной задачей обеспечения устойчивого энергоснабжения на фоне роста потребления энергии и истощения ископаемых ресурсов. В таких условиях особое значение приобретают технологии, обеспечивающие высокую эффективность при минимальном воздействии на окружающую среду. К числу перспективных решений относятся твердооксидные топливные элементы на протонпроводящем электролите (ТОТЭ-H^+), которые сочетают топливную гибкость с пониженной термической нагрузкой на материалы. Ограничивающим фактором внедрения данной технологии является недостаток воздушных электродов, способных эффективно катализировать восстановление кислорода при умеренных температурах и одновременно сохранять стабильность в контакте с протонпроводящим электролитом. Особый интерес представляют материалы с комбинированной проводимостью (электронной, кислород-ионной и протонной), которые обеспечивают объемный механизм катализа и позволяют снизить поляризационные потери. В этом контексте разработка и системное исследование бариевых цериево-циркониевых перовскитов, допированных железом, является актуальной задачей. Такие составы потенциально сочетают высокую проводимость, каталитическую активность и химическую стабильность, однако в литературе отсутствует их всестороннее и сопоставимое описание. Комплексный скрининг широкого ряда составов и установление взаимосвязей между дефектной химией, микроструктурой и электродными свойствами необходимы для целенаправленного создания эффективных и стабильных воздушных электродов для ТОТЭ-H^+, работающих при сниженных температурах.

Диссертационная работа Тарутиной Л. Р. направлена на установление корреляций между составом, структурой и функциональными свойствами оксидных материалов $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ и определение перспектив их применения в качестве воздушных электродов твердооксидных топливных элементов, а также в составе кислородопроницаемых мембран. В рамках достижения поставленной цели проводились систематические исследования, охватывающие весь цикл — от синтеза однофазных материалов с заданным составом до испытаний в составе единичных электрохимических ячеек. Таким образом, тематика диссертационной работы является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

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

Экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне с применением современного аналитического оборудования, что позволило всесторонне решить поставленные задачи. Синтез однофазных материалов был проведен цитрат-нитратным методом, обеспечивающим высокую однородность продуктов. Фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных образцов охарактеризованы методом рентгеновской дифракции. Микроструктура керамики, включая распределение зерен и их средний размер, исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии с последующей обработкой данных специализированным программным обеспечением. Равномерность распределения элементов по поверхности подтверждена рентгеноспектральным микроанализом. Для оценки термомеханической совместимости

материалов проведены дилатометрические измерения, позволившие изучить кинетику спекания и определить термические коэффициенты линейного расширения. Кислородная нестехиометрия в окислительной и восстановительной средах изучалась методом термогравиметрического анализа. Транспортные свойства охарактеризованы четырехзондовым методом на постоянном токе в широком диапазоне температур, парциальных давлений кислорода и в различных газовых атмосферах. Для электрохимических исследований были изготовлены ячейки ТОТЭ и кислород-проницаемые мембраны с использованием метода каландрирования, который является отработанной и надежной методикой. Электрохимическая импедансная спектроскопия и вольтамперометрия применены для аттестации единичных ячеек, а кислородная проницаемость мембран исследована методом электрохимического натекания. Таким образом, выбранный комплекс методов является полностью обоснованным, а все использованные методики соответствуют современному уровню развития экспериментальной науки.

Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного оборудования от ведущих мировых производителей, что гарантирует высокую точность измерений. Экспериментальные и расчетные характеристики представлены с адекватной точностью. При интерпретации результатов соискатель последовательно опирается на общепринятые теоретические концепции и модели. Проведённые эксперименты и их анализ выстроены в единую логическую цепь, обосновывающую основные выводы работы. На этом основании можно с уверенностью утверждать, что представленные в диссертации данные являются достоверными, а их оценка — объективной.

Научная новизна результатов.

Впервые осуществлён направленный синтез и охарактеризована гомологическая серия однофазных сложных оксидов $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций железа ($0.1 \leq x \leq 0.7$). Для данной системы впервые установлены количественные взаимосвязи между катионным составом и комплексом физико-химических свойств. Ключевым результатом является установление факта того, что допирование железом в высоких концентрациях приводит к формированию смешанной проводимости на умеренном уровне при сохранении протонной составляющей, что подтверждает возможность создания материалов со свойствами тройной проводимости на основе данной системы. Комплексом физико-химических методов впервые выявлены и проанализированы корреляции между концентрацией железа, кислородной нестехиометрией, валентным состоянием катионов и результирующими электротранспортными и термомеханическими свойствами. Полученные зависимости позволяют прогнозировать поведение материалов в рабочих условиях электрохимических устройств.

Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей.

Используемые в диссертационной работе физические и экспериментальные модели являются общепризнанными в области исследования протонных электролитов и смешанных проводников на основе оксидов, что обуславливает их полную методологическую обоснованность. Интерпретация экспериментальных данных, в частности результатов по электропроводности, последовательно базируется на устоявшихся теоретических представлениях о механизмах переноса заряда и дефектообразования в сложных оксидах. В рамках этого подхода проведен модельный анализ зависимости электропроводности от парциального давления кислорода, который

позволил установить вклад электронной и ионной составляющих в общую проводимость и проанализировать их изменения в широком температурном диапазоне.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и заключений является высокой, что обеспечивается репрезентативным массивом экспериментальных данных, полученных на современном оборудовании. Результаты исследований последовательно анализируются и интерпретируются в рамках общепринятых теоретических представлений. Важным фактором, подтверждающим достоверность выводов, является их системная проверка путем сопоставления с данными научной литературы. Представленный аналитический подход убедительно обосновывает корректность и значимость полученных результатов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Проведенное исследование обладает значительной научной и практической ценностью. Системный подход, примененный для установления взаимосвязей между катионным составом и функциональными характеристиками материалов, позволил перейти от фундаментального описания свойств к решению прикладных задач. Установленные количественные зависимости «состав-структура-свойство» создают основу для целенаправленного дизайна материалов с заданным комплексом характеристик. С практической точки зрения, значимость работы подтверждается успешным применением синтезированных материалов в качестве функциональных элементов электрохимических устройств. Особого внимания заслуживает создание и успешная апробация единичной топливной ячейки, все функциональные слои которой (анод, электролит, катод) состоят из церато-цирконатных фаз, что обеспечивает их высокую химическую и термическую совместимость и является важным шагом в разработке полностью совместимых электрохимических систем. В частности, продемонстрирована работоспособность электрода на основе состава $BaCe_{0.1}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ в твердооксидном топливном элементе, показавшего конкурентоспособные значения удельной мощности. Разработанная и апробированная методика инфильтрации электродов нитратом празеодима доказала свою высокую эффективность для существенного снижения поляризационного сопротивления. Кроме того, подтверждена перспективность использования материала $BaZr_{0.2}Y_{0.1}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ в качестве основы для кислород-проницаемых мембран, что открывает возможности для создания энергоэффективных систем разделения воздуха. Таким образом, результаты и методические решения, предложенные в диссертации, вносят существенный вклад в развитие материалов для низкотемпературной электрохимической энергетики и имеют конкретные пути практической реализации.

Наличие внутреннего единства: соответствие полученных результатов поставленным целям и задачам, содержание автореферата – основным идеям и выводам диссертации, содержание диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации – заявленной научной специальности.

Структура и содержание диссертационной работы Тарутиной Л.Р. демонстрируют логичную и последовательную организацию. Пять глав исследования образуют целостную композицию, в которой каждый этап закономерно вытекает из предыдущего и направлен на достижение единой цели. Полученные результаты адекватно решают все поставленные во введении задачи. Сформулированные в диссертации выводы и заключения находятся в прямой зависимости от представленного массива экспериментальных и аналитических данных, что служит основанием для их объективности. Автореферат точно и полно отражает основное содержание, ключевые идеи и выводы диссертации. Опубликованные

по теме работы статьи полностью соответствуют материалам диссертации по своему научному содержанию и уровню. Тематика и проблематика исследования строго соответствуют паспорту специальности 1.4.6. «Электрохимия». Таким образом, диссертационное исследование характеризуется полным соответствием между поставленными целями, примененными методами, полученными результатами и заявленной научной специальностью, что обеспечивает его целостность и научную состоятельность.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата.

Диссертация и автореферат отличаются продуманной структурой, последовательным изложением материала и логической взаимосвязью разделов. Работа содержит качественные иллюстрации, таблицы, формулы и корректные ссылки на литературные источники, что способствует наглядному представлению и восприятию результатов исследования. Оформление текста соответствует требованиям академического стиля и стандартам диссертационных работ. К недостаткам оформления следует отнести наличие ряда грамматических неточностей и опечаток в тексте диссертации.

Вопросы и замечания:

1) В литературном обзоре не раскрыта актуальность исследований кислород-проницаемых мембран и не показана роль иттербия в рассматриваемых электролитных материалах. Положение о снижении концентрации протонов при образовании связей Fe–O, приведённое в разделе 4.1.2, противоречит пункту раздела «Научная новизна и теоретическая значимость», где заявлена возможность достижения высокого ионно-электронного транспорта в $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ путём допирования железом при сохранении протонной проводимости.

2) С какими физико-химическими процессами связано улучшение спекаемости при увеличении содержания железа и как уровень Fe-допирования влияет на открытую пористость керамик? Учитывалась ли степень гидратации железосодержащих образцов при расчёте мольных долей железа? Чем обусловлено расхождение температур перегибов на термогравиметрических и дилатометрических кривых для образцов с одинаковым содержанием железа?

3) При обсуждении химической совместимости не рассмотрено смещение пиков основных фаз на рентгенограммах после прокалки смесей порошков. При определении устойчивости оксидов в увлажнённом воздухе не объяснено появление примесной фазы для состава x = 0.6.

4) Чем обусловлен рост электропроводности образцов с температурой в атмосфере воздуха при одновременном снижении концентрации Fe^{4+}, определённой по ТГ-данным? Применение уравнения (2.5) оправдано при слабой зависимости концентраций кислородных вакансий и катионов Fe^{3+} от парциального давления кислорода (pO_2). Чем обосновано его использование для описания изотерм проводимости состава $BaZr_{0.2}Y_{0.1}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ во всём измеренном диапазоне pO_2? Может ли на электропроводность влиять возможное образование катионов Ce^{3+} в восстановительных условиях?

5) Каким образом определялась площадь поверхности кислород-проницаемой мембраны с пористыми слоями и какие возможные области её применения?

Заключение

Отмеченные замечания не умаляют научной ценности представленного исследования и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Диссертация «Смешанные ионно-электронные проводники на основе Fe-допированных церато-цирконатов бария» представляет собой завершённое, самостоятельное и квалифицированное научное исследование, выполненное на современном уровне. Работа соответствует требованиям ВАК и критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции). Полученные результаты обладают научной новизной и представляют значимый вклад в развитие представлений о материалах со смешанной проводимостью. Особое значение имеют выявленные закономерности влияния допирования железом на свойства церато-цирконатов бария. Эти фундаментальные зависимости являются ключевыми как для оптимизации катодных материалов ТОТЭ с протонной проводимостью, так и для создания эффективных кислородопроницаемых мембран. Результаты работы имеют фундаментальное и прикладное значение для дальнейшего развития энергоэффективных электрохимических систем. Автор диссертации, Тарутина Лиана Раисовна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент: Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук по специальности 02.00.21. «Химия твердого тела», старший научный сотрудник, заведующий Лаборатории селективно проницаемой керамики и инжиниринга Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

«10» ноября 2025 г. Меркулов О.В.

Подпись О.В. Меркулова заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН Липина О.А.

Контактная информация:
Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, ИХТТ УрО РАН.
Телефон: +7 (343) 374-52-19
e-mail: merkulov@ihim.uran.ru