ОТЗЫВ официального оппонента

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

Растущее мировое энергопотребление и истощение ископаемых ресурсов обуславливают необходимость создания экологически безопасных и эффективных энергоустановок. В этом контексте перспективной технологией являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), главным преимуществом которых выступает высокий КПД, гибкость в выборе топлива и экологичность. Ключевой проблемой классических ТОТЭ на основе кислородионных электролитов является использование высоких рабочих температур, вызывающих быструю деградацию функциональных материалов. Решением может стать переход на ТОТЭ с протонпроводящими электролитами (ТОТЭ-Н+), работающих в среднетемпературном диапазоне. Однако для таких топливных элементов характерен ряд проблем. Первая из них связана с низкой электрохимической активностью воздушных электродов при пониженных рабочих температурах. Вторая обусловлена плохой химической и термической совместимостью с широкоизученными перспективными протонпроводящими электролитами на основе церато-цирконатов бария. Таким образом, центральной задачей становится разработка подходящих высокоактивных воздушных электродов. Наилучшие перспективы связывают с материалами, обладающими тройной смешанной проводимостью (электронной, ионной и протонной), которая позволяет обеспечить высокую электрохимическую активность в среднетемпературном диапазоне. Одной из стратегий их создания является допирование 3d-элементами протонпроводящих электролитов на основе церато-цирконатов бария. Однако комплексных исследований, посвященных изучению влияния степени допирования на свойства таких материалов, в литературе

недостаточно. Для устранения этого пробела в рамках диссертационного исследования был проведен всесторонний анализ серии материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, где концентрация железа (x) варьировалась от 0 до 0,7. Таким образом **целью** настоящей диссертационной работы являлось проведение систематических исследований, от синтеза до испытаний в электрохимических ячейках, которые позволят в дальнейшем установить зависимость физико-химических свойств от состава и идентифицировать наиболее перспективные соединения с оптимальным балансом характеристик, а также обоснование возможности их применения в качестве воздушных электродов в ТОТЭ и кислородпроницаемых мембран. Проведенное исследование подтверждает его несомненную научную **актуальность**, а **практическая значимость** полученных результатов была экспериментально продемонстрирована в ходе работы.

К **научной новизне** работы относится синтез и комплексное исследование новых однофазных оксидов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в широком интервале концентраций железа ($0,1 \leq x \leq 0,7$). Установлено, что допирование высокими концентрациями железа исходного протонного проводника $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ приводит к формированию смешанных ионно-электронных проводников с приемлемым уровнем проводимости. Впервые выявлены и количественно охарактеризованы ключевые взаимосвязи между катионным составом, кислородной нестехиометрией, валентным состоянием железа и функциональными свойствами, определяющими эффективность электродных материалов.

Ключевыми достоинствами проведенной работы являются успешные испытания синтезированных материалов в составе полностью собранных единичных ячеек – твердооксидного топливного элемента и кислородпроницаемой мембраны. Экспериментально доказано, что увеличение концентрации железа благоприятно влияет на электрохимическую активность воздушного электрода. Опробован способ дополнительного повышения электрохимической активности катодов на

основе Fe-допированных церато-цирконатов бария методом инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима. Следовательно, **практическая значимость** полученных результатов является абсолютно обоснованной.

Обоснованность и достоверность полученных результатов находят свое подтверждение в применении широкого спектра современных инструментальных методов исследования, а также в последовательной реализации системного подхода автора к изучению свойств материалов. Выносимые на защиту научные положения и выводы находятся в полном соответствии с поставленными целью и задачами работы и не противоречат имеющимся в литературе данным. Материалы диссертационного исследования были изложены в 5 публикациях в рецензируемых научных изданиях, а также прошли успешную апробацию на 12 международных и всероссийских конференциях.

Диссертация Тарутиной Лианы Раисовны по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук. Работа включает в себя введение, обзор литературных данных, описание методики экспериментальных исследований, результаты и их обсуждение, выводы, список использованных источников (298 наименования). Работа изложена на 150 страницах и содержит 65 рисунков и 15 таблиц.

Во введении содержатся постановка цели и задач диссертации, отмечается актуальность, обсуждаются научная новизна, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных, обосновано использование ТОТЭ на протонпроводящих электролитах (ТОТЭ-H^+). Рассмотрены особенности кристаллической и дефектной структуры перовскитов ABO_3. Проанализированы физико-химические свойства основных представителей M-допированных $Ba(Ce,Zr)O_{3-\delta}$ (где M – переходный элемент), потенциальные проблемы данных соединений, а также перспективы их использования в качестве воздушных электродов ТОТЭ-H^+.

Проведенный Тарутиной Л.Р. всесторонний анализ литературных источников позволил осуществить обоснованный выбор объектов для исследования.

Во второй главе представлены способы синтеза материалов и формирования единичных электрохимических ячеек. Описаны экспериментальные методики физико-химической аттестации материалов, используемые в диссертации (рентгенофазовый анализ, в том числе высокотемпературный, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, дилатометрия, четырехзондовый метод измерения проводимости, электрохимическая импедансная спектроскопия и метод электрохимического натекания кислорода).

В третьей главе представлены исследования физико-химических свойств сложных оксидов. Показано, что были получены однофазные материалы во всем концентрационном ряду допанта. Установлено, что железо приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки. Исследовано влияние железа на спекаемость, термическое поведение, кислородную стехиометрию материалов на основе Fe-допированных цератоцирконатов бария. Рассмотрены химическая совместимость с электролитом и химическая устойчивость в различных атмосферах.

В четвертой главе исследованы транспортные свойства керамических материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$. Установлено, что с ростом содержания железа происходит рост как ионной, так и электронной составляющей проводимости. Проведены электрохимические испытания пористых электродов. Апробирован метод улучшения электрохимической активности пористых электродов методом электрохимической активации наночастицами оксида празеодима. Наилучший эффект отмечен для составов со средней исходной общей проводимостью, что демонстрирует перспективность оптимизации электрохимических свойств для применения в данных электродных системах. Показано соответствие результатов, полученных разными экспериментальными методами. Например, наилучшие электрохимические характеристики электродов наблюдаются для Fe-

обогащенных материалов, которые характеризуются наилучшей ионной-электронной проводимостью.

Пятая глава посвящена результатам испытания единичных ячеек ТОТЭ-H^+ с воздушным электродом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$, обладающего термической совместимостью с электролитом на основе церато-цирконата бария и хорошими транспортными свойствами. Исследовано влияние электрохимической активации воздушного электрода на мощностные характеристики ТОТЭ-H^+. Было проведено исследование представленных материалов с точки зрения использования в качестве кислородпроницаемой мембраны и показаны приемлемые потоки кислорода через мембрану оригинальной трехслойной конструкции.

На основании обобщения полученных результатов сформулированы обоснованные выводы по работе, которые соответствуют поставленным цели и задачам.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли некоторые вопросы, которые носят рекомендательный и дискуссионный характер и могут быть полезны для дальнейшего развития работы и подготовки публикаций, не влияя на общее положительное впечатление от проделанной работы и достоверность ее основных выводов.

1. В обзоре литературы и обосновании актуальности работы не уделено внимание описанию кислородпроницаемых мембран. В качестве кислородпроницаемой мембраны был выбран материал состава $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$. Причина, почему был выбран именно этот материал, не обозначена. Модель, используемая для описания кислородпроницаемой мембраны, достаточно простая и не учитывает сопротивление, обеспеченное обменом с газовой фазой. По всей видимости, улучшение электрохимической активности пористых электродов за счет нанесения наночастиц оксида празеодима объясняется именно увеличением скорости поверхностной реакции обмена.

2. На дифрактограммах смесей, отожженных при 1200 С, наблюдается смещение пиков относительно рефлексов для исходных материалов, что явно связано с перераспределением катионов между фазами. На дифрактограммах смесей, отожженных при 1250 С, наблюдается выделение примесных неидентифицируемых фаз. В работе было бы полезно обсудить химическое взаимодействия между исследуемыми электродами и протонпроводящими электролитами:

3. В литературном обзоре и при обсуждении цели и обосновании работы была отмечена перспектива разработки относительно нового класса материалов, обладающих тройной проводимостью. При обсуждении общей проводимости наблюдаются тенденции к увеличению общей проводимости с ростом содержания железа, которые автор связывает с ростом ионной и дырочной составляющих. Очевидно, было бы полезно обсудить и влияние содержания железа на протонную проводимость по разным механизмам переноса протонов.

4. На рисунке 4.2 наблюдается монотонность в характере изменения проводимости в восстановительных атмосферах в зависимости от содержания железа в составе. Стоило предложить объяснение и такому ньюансу, что для образца с 20 мольн.% железа характер зависимости отличается.

Приведенные замечания дискуссионного характера не снижают ценности и новизны диссертационного исследования.

Заключение

На основании изучения диссертации, автореферата и публикаций подтверждается, что работа представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, связанное с разработкой химически совместимых и электрохимически активных электродных систем для их дальнейшего применения в ТОТЭ-Н+. Содержание автореферата и опубликованных статей полно и адекватно отражает основные положения и результаты диссертационной работы. По новизне, актуальности,

теоретической и практической значимости проведенных исследований и их результатов диссертационная работа Тарутиной Лианы Раисовны «Смешанные ионно-электронные проводники на основе Fe-допированных церато-цирконатов бария» отвечает требованиям ВАК РФ и соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Тарутина Лиана Раисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник отдела гетерогенного катализа Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук, профессор кафедр физической химии и химии твердого тела Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета,
доктор химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Садыков Владислав Александрович

«16» октября 2025 г.

Подпись Садыкова В.А заверяю
Ученый секретарь Института катализа СО РАН,
кандидат химических наук

Дубинин Юрий Владимирович

«16» октября 2025 г.

Почтовый адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева 5. Телефон: +7 (383) 330-87-63; e-mail: sadykov@catalysis.ru