Отзыв
на автореферат диссертации 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

Топливные элементы обеспечивают прямое эффективное преобразование химической энергии топлива в электроэнергию на основе электрохимических процессов, поэтому их роль в энергетике быстро растет. Разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с протонпроводящей электролитной мембраной (ТОТЭ-Н+) представляет собой одно из важных направлений развития технологии топливных элементов. Диссертация Л.Р. Тарутиной посвящена исследованию серии сложных оксидов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, с целью оценки возможности их использования в качестве материалов воздушных электродов ТОТЭ-H^+. Тема данного исследования является актуальной как с прикладной, так и с научной точки зрения, поскольку направлена на разработку функциональных материалов для новых энергетических технологий и установление фундаментальных взаимосвязей между составом материалов, их структурой и физико-химическими свойствами.

В процессе выполнения диссертационной работы автор провел обстоятельный цикл исследований сложной оксидной серии, включая синтез и структурную аттестацию материалов, изготовление керамики и исследование ее морфологии. Были выполнены термогравиметрические измерения с целью установления температурных зависимостей содержания кислорода в оксидах в окислительных и восстановительных условиях, дилатометрические исследования, измерения электропроводности в зависимости от температуры на воздухе и в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. Логичным завершением комплекса материаловедческих исследований явилось изготовление и испытания электрохимического устройства в виде единичной ячейки ТОТЭ-H^+ с использованием материала, имеющего оптимальный комплекс функциональных характеристик.

На всех этапах работы использовалось сертифицированное и поверенное оборудование, полученные данные обрабатывались с помощью специализированного программного обеспечения с учетом погрешностей измерительных установок. Это снимает сомнения в достоверности представленных результатов.

Важными результатами работы с практической точки зрения является достижение высоких для ТОТЭ-H^+ удельных мощностных характеристик, а также разработка, защищенного патентом РФ, способа электроактивации сложнооксидных воздушных электродов на основе феррита бария.

Изложенные в автореферате результаты диссертационного исследования говорят о том, что Лиана Раисовна освоила экспериментальные методики и подходы к анализу полученных данных, востребованные на сегодняшний день для решения задач высокотемпературной электрохимии и готова к самостоятельной работе в этой области науки. Результаты диссертационного исследования представлены в докладах на профильных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах, среди которых есть издания первого квартиля.

При ознакомлении с авторефератом возникло несколько вопросов и замечаний:

В какой мере, по мнению автора, мощностные характеристики единичной ячейки ТОТЭ-H^+ на рисунке 9 обеспечены протонной проводимостью электролита? Как меняется соотношение вкладов кислородной и протонной проводимости с температурой?

Стр. 18: «На рисунке 13а показаны потоки кислорода (JO2) для мембраны BCZYF0,7 при изменении двух внешних параметров: температуры и парциального давления кислорода со стороны подачи воздуха. Увеличение обоих этих параметров приводит к росту величин JO2.»

В автореферате не указано парциальное давление кислорода со стороны подачи воздуха. Не указано также, какой газ и с каким потоком подавался на проникающую сторону мембраны, таким образом, неизвестно парциальное давление кислорода ни на одной из сторон мембраны. Плотность потока кислорода через мембрану зависит не только от градиента pO_2. Градиент $\log(p'O_2/p''O_2) = 1$ может быть задан при $\log(p'O_2) = 0$, $\log(p''O_2) = -1$, и при $\log(p'O_2) = -2$, $\log(p''O_2) = -3$. Плотность потока кислорода в этих случаях будет различаться.

Стр. 20: «При допировании $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ железом происходит сначала уменьшение, как ионной (за счет снижения вклада протонного переноса), так и электронной (из-за смены локализации дырочных носителей заряда) составляющих электропроводности.»

Какими методами подтверждены причины обсуждаемых изменений проводимости?

Стр. 20: «Продемонстрирована высокая эффективность электрохимической активации пористых электродов путем инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима: величина R_p при 750 °C уменьшилась на 93%, 50% и 27% для составов BCZYF0,5, BCZYF0,6 и BCZYF0,7 соответственно.»

В автореферате не приведены мощностные характеристики единичной ячейки ТОТЭ с неактивированным воздушным электродом состава $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ при 750 °C. Однако сравнение кривых, полученных при 700 °C на ячейках с катодом этого состава до и после активации, не позволяет обнаружить заметного различия пиковой мощности. Как это согласуется со значительным уменьшением величины поляризационного сопротивления после активации?

В автореферате встречаются некорректные выражения.

Стр. 4: «Исследование общей и парциальной проводимости»

Стр. 14 «В области средних pO2 наблюдается так называемое “плато” ионной проводимости, которое не зависит от вариации pO2.»

Стр. 19 «…поток кислородпроницаемости…»

Указанные вопросы и замечания не снижают ценности полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы, которая представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на хорошем научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены.

Считаю, что диссертация отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в

действующей редакции), а ее автор, Тарутина Л.Р., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Доктор химических наук
заведующий лабораторией спектроскопии
дефектных структур
ФГБУН Института физики твердого тела
имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук
(ИФТТ РАН)

Патракеев Михаил
Валентинович

06.11.2025

142432 г. Черноголовка, Московская обл.,
ул. Академика Осипьяна д. 2
patrakeev@issp.ac.ru

Подпись Патракеева М.В. заверяю.

Ученый секретарь ИФТТ РАН
кандидат физ.-мат. наук

Терещенко Алексей
Николаевич