ОТЗЫВ

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

В условиях глобального перехода к децентрализованной и экологически чистой энергетике протонпроводящие электролиты занимают особое место, так как позволяют снизить рабочую температуру электрохимических установок на основе твердооксидных топливных элементов до 500–800 °C, повышая их долговечность и экономическую эффективность. Однако широкое применение классических электролитов на основе цератов и цирконатов щелочноземельных элементов ($BaCeO_3$, $SrCeO_3$, $BaZrO_3$) сдерживается двумя ключевыми недостатками: либо недостаточной химической устойчивостью к CO_2 и водяному пару, либо низкой проводимостью из-за высокого сопротивления границ зерен.

В этой связи гафнаты щелочноземельных элементов, в частности гафнат стронция ($SrHfO_3$), рассматриваются как перспективная альтернатива, поскольку они сочетают более высокую термодинамическую стабильность по сравнению с цератами и потенциально более высокую ионную проводимость по сравнению с цирконатами. Однако, систематические исследования акцепторно-допированных гафнатов стронция до настоящей работы практически отсутствовали, особенно в части влияния типа и концентрации допантов на комплекс физико-химических свойств.

Научная новизна и практическая ценность работы Филатова Н.М. заключается в том, что в ней впервые проведено комплексное систематическое исследование акцепторно-допированных и содопированных гафнатов стронция как перспективных протонпроводящих электролитов. В ходе выполнения работы получены следующие новые результаты:

1. Впервые синтезированы твердые растворы на основе $SrHfO_3$ с одинарным допированием Sc, Y, Yb, Lu и с содопированием (Sc+Y) и (Sc+Lu). Определены границы областей гомогенности для каждого типа допантов, установлены закономерности изменения параметров ромбической элементарной ячейки в зависимости от концентрации и ионного радиуса допанта.

2. Показано, что электропроводность акцепторно-допированных гафнатов стронция закономерно возрастает в ряду допантов: $Y^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$, а также с увеличением их концентрации. Установлено, что в восстановительных

атмосферах при 600 °C образцы, допированные скандием, лютецием и иттрием являются униполярными протонными проводниками.

3. Количественно оценена способность к гидратации образцов, допированных Sc и Lu. Показано, что степень гидратации достигает ~90 %, что свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии эффектов электростатического отталкивания и ассоциации дефектов на протонный перенос в данных системах.

4. Установлены закономерности влияния содопирования (Sc+Y) и (Sc+Lu) на транспортные свойства. Обнаружен нетривиальный эффект: замещение Sc на Lu приводит к существенному росту общей проводимости (до 12 мС·см$^{-1}$ при 700 °C во влажном воздухе для состава $SrHf_{0.8}Sc_{0.1}Lu_{0.1}O_{3-\delta}$), тогда как замещение на Y, напротив, снижает проводимость. Этот результат имеет важное значение для направленного дизайна электролитов с заданными свойствами.

5. Проведено разделение вкладов объема зерен и границ зерен в общую проводимость для содопированных систем. Показано, что проводимость лимитируется сопротивлением границ зерен, однако содопирование лютецием позволяет существенно снизить это сопротивление, что объяснено возможной сегрегацией лютеция на межзеренных границах.

6. Впервые гафнат стронция, допированный скандием ($SrHf_{0.85}Sc_{0.15}O_{3-\delta}$), апробирован в качестве электролита в амперометрическом датчике для измерения концентрации монооксида азота и паров воды, что подтверждает не только фундаментальную, но и прикладную новизну работы.

7. Установлено методом КР-спектроскопии, что оксиды на основе $SrHfO_3$ не взаимодействуют с CO_2 и водяным паром в воздушной атмосфере в рабочем диапазоне температур, что подтверждает их высокую химическую стабильность и является важным новым результатом для практического применения.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку они базируются на комплексе современных взаимодополняющих методов исследования

По работе можно сделать небольшие замечания:

1. Работа позиционирует гафнаты стронция как химически стабильные электролиты, однако в автореферате не приведены данные по длительным испытаниям проводимости (например, в течение сотен часов), что критически важно для практических применений в ТОТЭ.

2. Автор приводит значения проводимости для лучших составов (5–12 мС·см$^{-1}$ при 700 °C), однако не сопоставляет их в явном виде с проводимостью наиболее распространенных протонных электролитов (например, $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$

или $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$) в тех же условиях. Такое сравнение усилило бы аргументацию о практической перспективности разработанных материалов.

Данные замечания не носят принципиального характера и не влияют на положительную оценку представленной работы.

Результаты диссертационной работы достаточно полно представлены в научной печати. По материалам исследования опубликовано 5 статей в рецензируемых международных журналах, 4 из которых относятся к первому квартилю (Q1) по базам данных Scopus/Web of Science, получен 1 патент РФ и опубликовано 7 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

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, Филатов Н.М., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Доктор технических наук,
заведующий лабораторией прикладной электроники
ФГБУН Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения РАН

Соловьев Андрей Александрович
02.09.2026

634055 г. Томск, пр. Академический, 2/3;
тел. (3822) 491-651;
aa.solovyov@hcei.ru;

Подпись Соловьева А.А. заверяю.

Зам. директора по научной работе
Института сильноточной электроники СО РАН,
кандидат физико-математических наук

Батраков А.В.