

## О Т З Ы В

официального оппонента Шляхтиной Анны Викторовны  
на диссертационную работу

**Старостиной Инны Анатольевны**

по теме: «**Синтез и физико-химические свойства протонных проводников на основе станната бария**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Исследования в области создания новых функциональных материалов для разработки на их основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и электролизеров (ТОЭ) активно проводятся во всем мире. Повышенный интерес к этой теме обусловлен тем, что ТОТЭ и ТОЭ являются высокоэффективными устройствами, позволяющими одностадийно и обратимо преобразовывать химическую энергию топлива, в частности, водорода, в электроэнергию, что находится в современном русле развития водородной энергетики. Протонпроводящие сложные оксиды являются возможными электролитами для упомянутых устройств; их применение позволяет несколько снизить рабочие температуры ТОТЭ и ТОЭ до диапазона 500–700 °С, что благоприятно с экономической точки зрения. Однако и такие рабочие температуры накладывают серьезные требования ко всем компонентам электрохимических устройств, в том числе и к электролитам. Последние должны обладать высокой химической устойчивостью, совместимостью с электродами, легкостью получения в газоплотном виде и приемлемой ионной проводимостью. Существующие представители протонпроводящих электролитов, цераты и цирконаты щелочноземельных элементов, как правило, не полностью удовлетворяют всему комплексу обозначенных требований. Поэтому поиск новых материалов с улучшенными физико-химическими и электрохимическими характеристиками является чрезвычайно важным. С этой точки зрения, **актуальность** рассматриваемой работы не вызывает сомнения, а представленные в ней результаты могут быть полезны для специалистов, работающих в таких областях, как физическая химия, электрохимия, неорганическое материаловедение и энергетика.

Цель диссертационной работы связана с разработкой новых электролитов со структурой типа перовскита, причем как Sn-замещенных (основанных на матрицах

$\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ ), так Sn-формирующихся перовскитов (т.е. на основе матрицы  $\text{BaSnO}_3$ ). Для реализации этой цели был поставлен ряд важных задач, в рамках которых диссертант провел синтез четырех различных систем ( $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ), определил условия получения плотной однофазной керамики в каждой серии твердых растворов, а также всесторонне исследовал закономерности изменения в ряду состав – структура – физико-химические свойства. Поэтому **положения**, выносимые на защиту, представляют собой решение некоторых практически важных задач и обладают **высокой степенью обоснованности и новизны**.

Полученные результаты, их обсуждение и интерпретация не вызывают сомнений, так как экспериментальные данные получены с применением современных и взаимно дополняющих физико-химических и электрохимических методов анализа: например, соответствие результатов высокотемпературного рентгенофазового анализа и дилатометрии; согласованность 4-х и 2-х зондовых методом измерения электропроводности. Помимо этого, достигнутые результаты не противоречат общим теоретическим принципам, что также является признаком их **достоверности**. Выводы, сформулированные в диссертации, полностью опираются на имеющиеся данные и их интерпретацию; эти **выводы обоснованы и корректны**.

Особо хочется отметить **научную и практическую значимость работы**. Так, диссертантом не только подробно рассмотрены различные семейства оловосодержащих сложных оксидов, но и получены важные для практического применения результаты, включая сведения о ТКЛР керамики, способах получения газоплотной керамики при пониженных температурах спекания, а также природе электропереноса в синтезированной керамике.

Диссертационная работа изложена на 165 страницах и включает введение, 5 глав, заключение, список цитируемой литературы и 3 приложения. В **главе 1** обосновывается важность разработки протонпроводящих электролитов для ТОГЭ и ТОЭ, приводятся сведения о широко изучаемых представителях таких соединений, указывается на фрагментарное изучение станнатов, но, вместе с тем, представлен анализ некоторых свойств станнатов в сопоставлении с цератами и цирконатами бария. В **главе 2** детально описаны используемые подходы к получению сложнооксидных порошков, а также методы их структурной, физико-химической и

электрохимической аттестации. Число используемых методов достаточно большое, причем не все они перечислены в главе 2. Например, нейтронографические исследования, выполненные для одного состава, представлены в подразделе 4.1.4. Считаю это допустимым, поскольку в этом же разделе приведены полные условия проведения эксперимента. Главы 3, 4 и 5 разбиты в соответствии с объектами исследования и, таким образом, отражают результаты синтеза материалов четырех систем,  $BaCe_{0.8-x}Sn_xYb_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$  и  $BaSn_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ , вместе с их керамическими, термическими и транспортными характеристиками. Несомненным достоинством диссертационной работы является тот факт, что в конце каждой главы кратко представлены предварительные выводы, которые позволяют понять основные результаты в пределах каждой из глав. В целом диссертация хорошо оформлена, а ее содержание достаточно легко воспринимается.

Считаю необходимым отметить следующие находки диссертанта при использовании олова как допанта в серии цирконатов бария  $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$  и как основного катиона для станнатов бария  $BaSnO_3$ , допированных иттрием и скандием. Установлено, что степень гидратации  $BaZr_{0.8-x}Sn_xSc_{0.2}O_{3-\delta}$  постепенно увеличивается с ростом концентрации олова с одновременным уменьшением среднего размера зерен керамики. Найден оптимальный состав с 10 мол.% замещением на олово в цирконате бария  $BaZrO_3$ . Для Y- и Sc-допированных материалов на основе станната бария  $BaSnO_3$  обнаружено два уникальных свойства, заключающиеся в (1) существовании широких диапазонов твердых растворов (до 40–50 мол.% акцепторного допанта) и (2) регулярном увеличении ионной проводимости в этих диапазонах. Несомненной удачей работы стало использование спекающей добавки  $CuO$  (0.5 масс.%) для уплотнения керамики  $BaSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ .

Материалы диссертации прошли широкую экспертную оценку сообщества, что отражается в их представлении в качестве устных и стендовых сообщений на научных мероприятиях различного уровня, а также их опубликовании в виде статей в ведущих российских и международных журналах. Активность диссертанта с соавторами высока, поскольку за 3 года были опубликованы 10 статей и получен 1 патент на изобретение.

**Автореферат** диссертации соответствует самой диссертационной работе, отражая ее краткую суть. Текст этих работ написан научным языком, а также

снабжен необходимым числом вспомогательных элементов (рисунков и таблиц). При прочтении диссертационной работы и ее автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

Основные:

1. Стр. 115. Таблица 5.2 – Химическая устойчивость протонпроводящих оксидных материалов после обработки в потоке  $\text{CO}_2$  при повышенных температурах.

В этой таблице недостает данных по плотности.

Наиболее изученные материалы среди перспективных протонных проводников с высокой протонной проводимостью - акцепторно-допированные цераты и цирконаты бария и стронция со структурой перовскита, которые традиционно считались нестабильными материалами в среде  $\text{CO}_2$  по сравнению с некоторыми неперовскитными материалами, например, твердыми растворами на основе вольфрамата лантана. Однако, в последнее время стабильность некоторых цирконатов Ba и Sr при высоких концентрациях  $\text{CO}_2$  была продемонстрирована при воздействии паров воды, насыщенной  $\text{CO}_2$ , и высокой температуре [1-5]. Стабильность керамики во многом зависит от качества спекания (плотность  $\geq 98\%$ ) и особенностей границ зерен. Таким образом, проблема нестабильности бариевых и стронциевых перовскитов может быть решена за счет получения керамики с реальной плотностью, близкой к 100%. Возможно, существует чисто технологическое решение этой проблемы для наиболее высокопроводящих электролитов - цератов-цирконатов бария?

[1] P. Colombari, O. Zaafrani, A. Slodczyk, Proton Content and Nature in Perovskite Ceramic Membranes for Medium Temperature Fuel Cells and Electrolysers, Membranes. 2 (2012) 493–509. <https://doi.org/10.3390/membranes2030493>.

[2] P. Colombari, A. Slodczyk, D. Lamago, G. Andre, O. Zaafrani, O. Lacroix, S. Willemin, B. Sala, Proton Dynamics and Structural Modifications in the Protonic Conductor Perovskites, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 1–6. <https://doi.org/10.1143/JPSJS.79SA.1>.

[3] A. Slodczyk, P. Colomban, S. Willemin, O. Lacroix, B. Sala, Indirect Raman identification of the proton insertion in the high-temperature [Ba/Sr][Zr/Ti]O<sub>3</sub>-modified perovskite protonic conductors, *Journal of Raman Spectroscopy*. 40 (2009) 513–521. <https://doi.org/10.1002/jrs.2157>.

[4] Zaafrani, O. Protonation, Distorsions Structurales et Espèces Protoniques Dans des Perovskites Lacunaires (in French). Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, (2010).

[5] A. Slodczyk, P. Colomban, O. Zaafrani, O. Lacroix, J. Loricourt, F. Grasset, B. Sala, What is the true nature of conducting proton in perovskite ceramic membrane: hydroxyl ion or interstitial proton ?, *MRS Online Proceedings Library*. 1309 (2011) 1013090321. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.616>.

2. Стр. 41. Температура синтеза составляла 1500°C, 5ч. Известно, что при этих температурах BaO летит. Почему спекание проводили без засыпки? Возможно, с этим связана низкая плотность серии BaCe<sub>0.8-x</sub>Sn<sub>x</sub>Yb<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, полученных твердофазным методом.

3. Стр. 44. Анализ химического состава методом ICP. Каким образом переводили в раствор исследуемые станнаты, цирконаты, цераты?

4. Стр. 50. Рис.3.1. Следует указать индексы Миллера.

5. Стр. 85. Таблица 4.1 – Структурные параметры измельченного керамического образца BaSn<sub>0.7</sub>Sc<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>, уточненные методом Ритвельда по данным рентгенографических и нейтронографических исследований. Чем объяснить высокие значения R факторов, для BaSn<sub>0.7</sub>Sc<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>, приведенные в этой таблице. R факторы получены из нейтронографических данных?

6. Стр. 95. “Постепенное введение скандия приводит к расширению области кислородной устойчивости перовскитной фазы и стабилизации степени окисления олова до Sn<sup>4+</sup> в восстановительных условиях”. Нельзя ли представить факторы толерантности перовскита во всей серии BaSn<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>. Как он изменяется с увеличением содержания скандия?

7. Стр.97. Рис.4.23. Очевидно присутствие дырочной проводимости у всей серии твердых растворов BaSn<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> при высоких парциальных давлениях кислорода. Это будет затруднять практическое применение.

8. Стр.90. Транспортные свойства пористых материалов. Где приведены данные по пористости?

9. Стр. 101. Где же находится максимум общей проводимости? Следовало бы проверить более высокие концентрации.

10. Стр. 105. Рис.5.1. Не очевидно, что примесью является  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ .

11. Стр.106. Где приведены данные расчета с уточнением по Ритвельду для  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ?

13. Стр.112. диссертант пишет: “С точки зрения режима измерения, КТР при нагревании выше значений КТР при охлаждении из-за замедленной реакции керамических материалов  $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  на внешние параметры вследствие динамически изменяющейся температуры. Такое различие также следует учитывать при выборе подходящих электродных материалов и соответствующих режимов работы электрохимических ячеек”. Каким образом разницу в КТР при нагреве и охлаждении материала электролита можно учесть на практике? Сложно найти электроды, которые имеют те же КТР при нагреве и охлаждении, что и электролит.

Стилистические замечания:

1. Стр. 27. “спекание в керамику” - неверно. Нужно – “спекание керамики”.

2. Стр.37. Подпись к Рис. 1.4. “Электропроводность перовскитных материалов на основе бария” – неверно. Нужно – “на основе барийсодержащих сложных оксидов со структурой перовскита”.

3. Стр. 63. “В целом, объемные транспортные свойства электролитов зависят от типа введенного допанта, в частности, от ее ионного радиуса и зарядового состояния”. Нужно – “его ионного радиуса и заряда”.

4. Стр. 69. “Путем фиттинга” следует заменить на “путем аппроксимации”. Фиттинг встречается в подписи к Рис.3.20, 5.18.

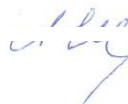
5. Стр.100. Стр.100,103. При комнатной температуре полученные материалы кристаллизуются в кубическую структуру перовскита (пр.гр.  $3 Rm m$  ). Нужно – “в кубической структуре”.

Указанные вопросы и замечания не снижают значимость диссертационного исследования и не влияют на корректность сформулированных выводов. Поэтому считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное

повышенными функциональными характеристиками, удовлетворяя требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Старостина Инна Анатольевна, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Шляхтина Анна Викторовна



13.11.2023

доктор химических наук (1.4.15. – Химия твердого тела),  
главный научный сотрудник отдела кинетики и катализа, лаборатории  
функциональных нанокompозитов  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный  
исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук

Адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Тел.: +7 (495) 137-29-51, +7 (495) 939-79-50

e-mails: [annashl@inbox.ru](mailto:annashl@inbox.ru); [annash@chph.ras.ru](mailto:annash@chph.ras.ru)

Подпись гнс, дхн ФИЦ ХФ РАН А.В. Шляхтиной заверяю,

ИО Директора ФИЦ ХФ РАН д.ф-м. н.



Чертovich А.В.

