

О Т З Ы В

официального оппонента 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.

Актуальность темы диссертационной работы. Разработка новых функциональных материалов для их применения в твердооксидных электрохимических устройствах является актуальным направлением, которое сосредоточено на решении ряда задач в области развития водородной энергетики и уменьшения углеродной нагрузки на окружающую среду. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это высокотемпературные представители топливных элементов, которые облают высокой эффективностью и гибкостью в отношении используемого топлива. Один из ключевых компонентов таких устройств – электролит, который обеспечивает протекание ионного тока. Традиционные ТОТЭ основаны на кислород-ионных электролитах (например, YSZ), хотя известны протонные электролиты, которые, как сообщается, способствуют снижению рабочих температур ТОТЭ за счет реализации при этих условиях более высокой протонной проводимости. В рассматриваемой диссертационной работе Старостиной И.А. предложены оксиды сложного состава на основе станната бария как потенциальные протонные проводники. Из сказанного очевидно, что представленные в диссертационной работе исследования, несомненно, актуальны.

Целью работы являлось установление взаимосвязи между структурными и физико-химическими свойствами ряда соединений со структурой перовскита в зависимости от их состава. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1. Получение твёрдых растворов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. Достижение однофазного состояния порошковых и керамических материалов;

2. Исследование важных для практического применения характеристик материалов, включая химическую устойчивость, термическое расширение, активность в процессах гидратации;

3. Детальное исследование электротранспортных свойств и выделение из общей проводимости ионной и электронной компоненты или из общего сопротивления объёмной или зернограничной компоненты.

Выносимые на защиту **научные положения** и **выводы** диссертационной работы **достоверны** и **обоснованы**. Достоверность и надёжность полученных научных результатов обеспечивается применением комплекса современных экспериментальных методов исследования, которые формируют большой объём согласующихся и взаимодополняющих данных и не противоречат общим теоретическим принципам и существующим научным представлениям.

Научная новизна результатов проведённого исследования заключается в:

1) установлении взаимосвязи между концентрацией олова, структурными и электротранспортными свойствами керамических материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$;

2) определении зависимости физико-химических свойств материалов состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ от химической природы и концентрации допанта;

3) определении особенностей термического расширения полученных керамических материалов состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, которое зависит как от термического, так и химического (гидратация/дегидратация) вкладов;

4) определении величин ионной и электронной проводимости исследуемых керамических материалов;

5) установлении зависимости объёмной и зернограничной проводимости керамических материалов состава $\text{BaSn}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ от концентрации допанта.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в том, что в ходе исследований получен большой объём данных, который расширяет современные представления о свойствах оксидов с протонной проводимостью и позволяет сформулировать критерии для целенаправленного улучшения их функциональных свойств с целью дальнейшего применения в электрохимических устройствах.

Результаты работы Старостиной И.А. были **представлены** на всероссийских и международных конференциях, что указывает на их достаточно широкое обсуждение в среде научного сообщества. Кроме того, соответствующие научные результаты **обобщены** в 10 статьях, которые опубликованы в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ.

Структура и объем диссертации. Научно-квалификационная работа состоит из нескольких самостоятельных разделов: введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), основной части,

представляющей сведения о полученных данных (главы 3–5), заключения и трех приложений. Материал изложен на 147 страницах и содержит 15 таблиц и 73 рисунка, которые достаточно хорошо иллюстрируют полученные результаты, способствуя лучшему восприятию представленной информации.

Автореферат представляет собой краткое содержание диссертационной работы и полностью соответствует ей по логике изложения и обсуждения основных результатов.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. При проведении обзора литературы было бы полезным больше внимания уделить сравнительному анализу конкретных растворных методов синтеза наноматериалов на основе стannата бария, в том числе методам сжигания (цитрат-нитратный, гликоль-цитратный, метод Печини и пр.), что позволило бы более подробно обосновать выбор цитрат-нитратного метода для синтеза оксидов состава $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

2. Результаты проведённого обзора литературы также сопровождаются таблицами 1.5 и 1.6, содержащими столбец с заголовком «Условия синтеза», где приведены только температура и длительность термообработки порошков различного состава. В данном случае для соответствующего заголовка более корректной представляется иная формулировка – например, «Условия термообработки порошка» или т.п. Под условиями же синтеза, как правило, понимается определённый метод синтеза, тип и концентрация используемых реагентов, термодинамические параметры воздействия на реакционную систему и др. Наиболее важным данное замечание является по отношению к Таблице 1.5, которая содержит сведения о материалах, полученных растворными методами.

3. Не совсем логичной представляется методика синтеза цирконата бария, допированного оловом и скандием ($\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$), с применением растворного (цитрат-нитратного) метода, где на первом этапе для получения оксидного порошка используют водный раствор нитратов бария и циркониила в присутствии хелатирующего агента (лимонной кислоты), снижающего вероятность разделения оксидных фаз, а источники олова и скандия в форме оксидов добавляют только на втором этапе к полученному оксиду циркония-бария для последующего совместного измельчения и дальнейшей термообработки. При реализации подобных растворных методов целесообразным является приготовление истинного раствора всех металлосодержащих компонентов для гомогенизации реакционной системы на молекулярном уровне. Реализованный в рамках исследования «растворный»

метод, скорее, можно назвать комбинацией цитрат-нитратного и твердофазного методов.

4. С учётом представленной в обзоре литературы информации о высокой эффективности таких методов консолидации оксидных порошков как искровое плазменное спекание и горячее прессование желательнее дополнительно обосновать выбор метода холодного прессования с последующим спеканием для изготовления целевых керамических материалов, которое предполагает гораздо более высокотемпературную обработку.

Приведённые вопросы и замечания имеют уточняющий характер и не снижают значимости представленной работы, которая представляет собой комплексное исследование, логично структурирована и хорошо иллюстрирована. Диссертационная работа направлена на выявление взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой, физико-химическими и электрофизическими свойствами протонных проводников на примере оловосодержащих оксидов со структурой перовскита. Таким образом, диссертационная работа «Синтез и физико-химические свойства протонных проводников на основе станната бария» соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор, Старостина Инна Анатольевна, безусловно, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Симоненко Николай Петрович

01.12.2023

кандидат химических наук (1.4.1. Неорганическая химия),
старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Тел.: +7 (495) 775-65-85, доб. 208

e-mail организации: info@igic.ras.ru

e-mail оппонента: n_simonenko@mail.ru

