

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Симоненко Татьяны Леонидовны «Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  и  $BaCe(Zr)O_3$ , легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Т.Л. Симоненко относится к области физической химии и посвящена синтезу и изучению структурных и функциональных свойств наноструктурированных материалов. Объекты диссертации – это твердые растворы на основе оксидов церия и циркония, содержащие добавки других оксидов металлов. Полученные системы изучены комплексом физических и физико-химических методов исследования. Проведена оценка кислород-ионной проводимости, как базовой характеристики твердых электролитов.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 217 ссылок на работы зарубежных и отечественных ученых. Работа состоит из 160 страниц, 60 рисунков, 18 таблиц и приложения.

**Во Введении** автор описывает современное состояние дел в исследуемой области, определяет актуальность работы, формулирует основные научные положения и результаты, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы. Кратко описаны методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации результатов, личный вклад автора.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью получения новых недорогих твердооксидных топливных элементов, не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам. В приоритете ставится подход по получению наноструктурированных материалов, в том числе тонкопленочных, на основе оксидов циркония и церия, и их легированных систем, чем обеспечивается высокое значение КПД, эффективные электрофизические характеристики и экономическая целесообразность.

В качестве основных элементов **научной новизны** диссертации можно выделить следующее постулаты: Разработаны физико-химические основы синтеза оксидных нанопорошков с варьируемым составом и применением методов совместных кристаллизации солей или осаждения гидроксидов металлов и криокристаллизации. Система  $CeO_2$ – $Y_2O_3$  комплексно исследована по ряду факторов: влияние методов синтеза на дисперсность, фрактальную размерность, удельную площадь поверхности и структуру пор получаемых материалов, а также микроструктуру, плотность и электрофизические свойства объемных электролитов, формируемых на их основе. Предложен новый подход к

получению высокотемпературного твердого электролита на основе оксидов циркония, иттрия, гадолиния и магния, для которого характерна высокая ионная проводимость ( $8,2 \cdot 10^{-1}$  См/см) по сравнению с традиционно используемой системой:  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ . Показано, что метод искрового плазменного спекания приводит к существенному снижению технологических характеристик (время обработки, температура синтеза), росту значений электропроводности (в 1,5-2 раза), а так же к изменению физико-химических свойств (фазовый состав, средний размер ОКР и частиц, микроструктура, относительная плотность, открытая пористость, электропроводность) наноматериалов состава  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ). Изучен процесс консолидации нанопорошков состава  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_3-\delta$  ( $x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$  и  $0,8$ ), синтезированных цитрат-нитратным методом, с использованием искрового плазменного спекания, в результате чего показана возможность создания соответствующих объемных твердых электролитов при существенном сокращении времени процесса и температуры консолидации по сравнению с традиционно применяемыми. Применение золь-гель технологии, с использованием гидролитически-активных гетеролигандных комплексов в качестве прекурсоров, позволяет получать тонкопленочные твердые электролиты, для которых показана перспективность их применения в качестве компонентов ТОТЭ и рецепторных слоев резистивных газовых сенсоров на кислород, а также установлено влияние химического состава материалов на их функциональные свойства (микроструктуру, дисперсность, электропроводность, величину и время отклика на кислород).

**Практическая значимость** работы основана на разработке энергоэффективной методики совместного осаждения гидроксидов металлов, совместной кристаллизации солей, цитрат-нитратного синтеза и золь-гель технологии, что позволяет снизить энергозатраты путем снижения технологических характеристик (время и температура) при получении объемных и тонкопленочных керамических наноматериалов с требуемыми конструкционными и функциональными характеристиками (плотность, структура пор, механические и теплофизические свойства, тип и величина электропроводности), которые являются востребованными при создании компонентов альтернативных источников энергии – электролитов и электродов ТОТЭ, суперконденсаторов, рецепторных слоев резистивных газовых сенсоров, фотоанодов солнечных элементов и др..

К **значимым и новым результатам** относятся следующие **положения, выносимые на защиту**: 1. Физико-химические основы процессов синтеза оксидных нанопорошков сложного состава на основе оксидов церия и циркония методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами заморозки, совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного синтеза; зависимости их термического поведения, фазового

состава, микроструктуры и дисперсности от метода и условий синтеза. 2. Закономерности при консолидации оксидных нанопорошков в объемные керамические материалы, выявление роли метода и условий синтеза на структуру и свойства материалов. 3. Взаимосвязь между электрофизическими параметрами полученных объемных твердых электролитов и химическим составом, условиями синтеза систем. 4. Влияние условий синтеза и химического состава формируемых планарных наноматериалов на их микроструктуру, фазовый состав, электрофизические и хемосенсорные свойства при детектировании кислорода.

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор литературы. Описаны и классифицированы твердые электролиты, приведены конкретные примеры, в том числе на основе оксидов церия и циркония. Разобраны приведенные в литературе основные факторы, влияющие на электропроводность твердых электролитов. Большой раздел литобзора посвящен современным методам получения оксидных порошков твердых электролитов, в том числе тонкопленочных и консолидированных объектов.

На основе проведенного обзора литературы диссертантка формулирует вполне актуальные цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** подробно рассмотрены применяемые автором экспериментальные методики и методы исследования. Получение нанопорошков базируется на трех основных подходах: во-первых, совместное осаждение гидроксидов металлов, включая стадию заморозки; второй подход посвящен совместной кристаллизации солей металлов; в-третьих, был использован цитрат-нитратный синтез, в результате чего формировались вспененные оксидные нанопорошки.

Вторая и третья часть главы посвящены созданию керамических и пленочных наноматериалов на основе оксидов металлов. Для консолидации порошков были использованы методы холодного прессования с последующим спеканием и искровое плазменное спекание. Пленки были получены и использованием золь-гель метода и dip-coating подхода на поверхности кремниевых и алюмооксидных пленок. Описан метод формирования девайсов в виде датчиков или сенсоров.

Далее в главе приведен используемый в диссертации современный и достаточный комплекс методов исследования образцов, который включает в себя термоаналитические исследования, рентгенофазовый анализ, реологические исследования, электронную микроскопию, физическую сорбцию азота, метод малоуглового рассеяния нейтронов, измерение адгезии, что гарантирует адекватность и достоверность полученных результатов.

Последние разделы главы посвящены методикам по оценке электрофизических свойств твердых электролитов и газочувствительных свойств тонких пленок.

В **третьей главе** рассматриваются процессы формирования материалов на основе оксидов циркония и церия, изучены их структура и свойства, представлены зависимости электрофизических и хемосенсорных свойств.

В **п. 3.1** упор сделан на влияние оксидов иттрия, магния и гадолиния на структуру и свойства материалов на основе оксида циркония. Отмечена роль добавок на ионную проводимость и повышение термической стойкости получаемого твердого электролита.

В **п. 3.2** рассмотрены процессы формирования и физико-химические свойства нанокристаллических среднетемпературных кислород-проводящих электролитов в системе  $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ . Автор считает, что применение метода искрового-плазменного спекания позволяет при более низких температурах ( $1000^\circ\text{C}$ ) получать нанокристаллические твердые электролиты с электропроводностью, сопоставимой с данным показателем для более плотных материалов, получаемых при  $1200^\circ\text{C}$  и более высоких температурах.

**Разделы 3.3 и 3.4** посвящены золь-гель методу получения и изучению электрофизических и хемосенсорных свойств тонкопленочных структур. Раздел затрагивает исследования начиная от реологических характеристик при гидролизе гетеролигандных комплексов, до формирования бездефектных тонкопленочных структур и изучения их адгезии к подложке. Показана зависимость микроструктурных и электрофизических характеристик от содержания иттрия, условий кристаллизации и толщины. Обоснована перспективность 2D-наноструктур состава  $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$  в качестве рецепторных компонентов резистивных газовых сенсоров на кислород.

В **разделе 3.5** рассмотрены результаты синтеза нанодисперсных порошков на основе оксидов церия и гадолиния. Изучены закономерности, возникающие при консолидации данных порошков, рассмотрен механизм смешанной электропроводности образцов.

В заключительном **разделе 3.6** представлены результаты синтеза сложных систем состава  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  цитрат-нитратным методом. Для консолидации порошков автор сделала упор на методе искрового плазменного спекания, что позволило почти в 2 раза снизить температуру (до  $900^\circ\text{C}$ ) по сравнению с традиционно применяемыми значениями ( $1400\text{--}1800^\circ\text{C}$ ) и на порядок сократить время (до 5 минут) при достижении требуемой величины электропроводности ( $\sigma_{550^\circ\text{C}} \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ См/см}$ ).

В целом, диссертация написана четко, ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Работа является тщательно подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Возможно ли более полно раскрыть принцип выбора объектов исследования, а конкретно качественного и количественного состава легирующих добавок? Например, для систем на основе оксида циркония, выбран конкретный состав с регламентируемым количеством оксидов иттрия, магния и гадолиния, в то время как для оксида церия проведены исследования концентрационных зависимостей состав-структура-свойства.
2. Недостаточно полно описана методика заморозки образцов, отсутствуют данные о приборе, скорости заморозки/разморозки. На чем основан выбор температуры и времени заморозки?
3. В экспериментальной части нет данных о воспроизводимости образцов, количестве повторов.
4. Необходимо уточнить, что автор понимает под термином: мезоскопический масштаб в разделе по МУРН?
5. С чем связан выбор гетеролигандных прекурсоров, получение которых обусловлено наличием дополнительной стадии деструктивного замещения хелатных лигандов ацетилацетонатов металлов? В чем их преимущество над классическими алкоголятами или солями металлов?
6. Возможно ли предложить модели распределения атомов легирующего элемента, описать влияние природы и его распределения по катионным позициям в кристаллической решетке оксида церия?

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла качественную и достаточную апробацию – 16 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 22 печатных работы, из них 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, получен патент РФ.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности «Физическая химия» п.5 Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений и п.11 Физико-химические основы процессов химической технологии.

Таким образом, работа Т.Л. Симоненко на тему «Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  и  $BaCe(Zr)O_3$ , легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем

квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп.9), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Симоненко Татьяна Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент –

Директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий  
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики»,  
кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент

27.09.2018



Павел Васильевич Кривошапкин

191002, г.Санкт-Петербург,

ул. Ломоносова, д.9

телефон 89992435393

e-mail: chemicalpasha@mail.ru

*Подпись Кривошапкина П.В. заверено*

*Директор МФТИ ИС = Баранов И.В. =*

