

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор  
 государственного бюджетного  
 учреждения науки Института химии  
 растворов им. Г.А. Крестова  
 Российской академии наук, д.х.н.

М.Г. Киселев

2018 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
 Института химии растворов

им. Г.А. Крестова Российской академии наук

на диссертацию **Симоненко Татьяны Леонидовны** на тему  
**«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 ученой степени кандидата химических наук по  
 специальности 02.00.04 – физическая химия

**Актуальность темы диссертационной работы:** Второй закон термодинамики накладывает принципиальные ограничения на эффективность тепловых машин, использующих химическую энергию топлива, в связи с чем их КПД не превышает 40%. Прямое преобразование химической энергии в электрическую в топливных элементах является одним из наиболее перспективных, поскольку КПД такого процесса может достигать значений, близких к 100%. В последнее время в мировой энергетике наблюдается повышенный интерес к разработкам технологии топливных элементов. При этом топливные элементы на основе оксидных твердых электролитов являются наиболее перспективными для создания высокотемпературных

электрохимических генераторов. Массоперенос в таких системах осуществляется анионами кислорода, рабочие температуры 900-1000<sup>0</sup>С, в качестве топлива применяют углеводороды. Использование твердых электролитов на основе диоксида циркония показало их перспективность, однако высокие температуры являются источником материаловедческих проблем, главная из которых получение материалов с высокой электронной проводимостью, устойчивых в окислительной атмосфере при высокой температуре. Твердые растворы на основе  $\text{CeO}_2$  могут быть перспективными для топливных элементов. В связи с этим ведется интенсивный поиск путей модификации и стабилизации параметров высокотемпературных керамических электролитов для топливных элементов, что при положительном исходе может дать существенный прогресс в энергетике. К сожалению, в настоящее время не существует теоретических разработок, позволяющих предсказать эффекты от допирования теми или иными элементами на рабочие характеристики электролитов. В связи с этим поисковые исследования, направленные на выявление закономерностей влияния эффектов легирования на эффективность электролитов топливных элементов, к которым относится и диссертационная работа Т.Л. Симоненко, являются актуальными. Целью диссертационной работы Т.Л. Симоненко являлась разработка физико-химических основ направленного синтеза и изучение свойств нанокристаллических объемных и тонкопленочных керамических электролитов на основе легированных оксидов циркония и церия, а также цератов и цирконатов бария, обладающих различными типами проводимости и рабочими температурами.

**Работа выполнялась в рамках** тематики НИР «Неорганический синтез и исследование структуры и свойств композиционных микро- и наноматериалов на основе силикатов и оксидов металлов с добавками наночастиц и полимерных связующих (Гос.Рег.№01201353838; 2013-2015гг.) и "Синтез из жидкой фазы и исследование практически значимых оксидных, неорганических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий с улучшенными функциональными и защитными свойствами для применения в альтернативной

энергетике и биотехнологиях" (Гос. рег. № АААА-А16-116020210286-1; 2016-2018 гг.). Исследование было поддержано грантами РФФИ №15-33-51237 мол\_нр, №17-03-01201 а; грантом Правительства Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых ученых, молодых кандидатов наук (в соответствии с распоряжением КНВШ от 17.11.2017 №167; диплом ПСП №17645); стипендией им. чл.-корр. АН ССР Н. А. Торопова за цикл работ по теме "Синтез и физико-химические свойства твердого электролита на основе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$ " (2015 г.); стипендией им. ак. РАН Я.Б. Данилевича за цикл работ "Создание нанокристаллических твердых электролитов в системе  $CeO_2-Y_2O_3$  как перспективных компонентов среднетемпературных топливных элементов" (2017 г.).

**Научная новизна исследования**, выполненного Т.Л. Симоненко, заключается в том, что в нем впервые на обширном экспериментальном материале установлены закономерности влияния дисперсности, фрактальной размерности, удельной площади поверхности и структуры пор нанопорошков состава  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ ,  $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ),  $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ), на микроструктуру, плотность и электрофизические свойства объёмных электролитов, формируемых на их основе. Выявлены зависимости физико-химических свойств (фазовый состав, средний размер частиц и ОКР, микроструктура, относительная плотность, открытая пористость, электропроводность) от химического состава нанопорошков  $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ , полученных с помощью золь-гель метода и искрового плазменного спекания. Данные системы представляют собой среднетемпературные твёрдые электролиты, обладающие улучшенными значениями электропроводности.

Представляют научный и практический интерес новые подходы для синтеза оксидных нанопорошков состава  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,03}(Gd_2O_3)_{0,03}(MgO)_{0,02}$ ,  $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ),  $(CeO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ) методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей. Несомненной новизной обладает разработанная Т.Л.Симоненко методика получения нового высокотемпературного твердого

электролита состава  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ , характеризующегося более высокой ионной проводимостью ( $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$  См/см) по сравнению с традиционно используемым  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ .

Научная новизна результатов диссертации подтверждается наличием у автора патента на изобретение Пат. 2614322 РФ, МПК51 Н01М 8/12, С04В 35/48, С04В 35/622, С01G 25/02, С01F 17/00, С01F 5/00 Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного керамического материала в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  для создания электролита твердооксидного топливного элемента.

**Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.** В диссертации Симоненко Т.Л. установлена связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции при получении твёрдых электролитов на основе  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ , легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния – перспективных материалов для топливных элементов (пункт 10 паспорта специальности 02.00.04 физическая химия). На этой основе изучено изменение физико-химических свойств неорганических оксидных электролитных систем под воздействием внешних электрических полей, а так же в экстремальных условиях высоких температур и давлений (пункт 5 паспорта специальности 02.00.04 физическая химия).

**Практическая значимость** проведённого исследования заключается в том, что разработанные методики позволяют существенно снизить энергозатраты при синтезе изучаемых оксидных нанопорошков, а также при их консолидации в ходе изготовления твёрдых электролитов соответствующего химического состава по сравнению с классическими подходами. Получаемые автором наноструктурированные объёмные и тонкоплёночные полупроводниковые материалы являются востребованными при создании компонентов альтернативных источников энергии – электролитов и электродов ТОТЭ, суперконденсаторов, рецепторных слоев резистивных газовых сенсоров и фотоанодов солнечных элементов.

**Высокая степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертации,** базируется на тщательном анализе современного состояния вопроса по теме диссертации; привлечении последних достижений научной мысли для аргументированного построения плана научного исследования; использовании современных представлений физической химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами, термостабильностью, механизмом проводимости; использовании передовых методов исследования и современного приборного парка для осуществления экспериментальной части работы; критического анализа полученных результатов с учетом достижений других исследователей.

**Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.** Кратко рассмотрим содержание диссертации Т.Л.Симоненко. Работа изложена на 160 стр., содержит 60 рисунков и 12 таблиц и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов и подходов (глава 2), обсуждения основных результатов работы (глава 3), выводов, перечня сокращений, списка использованной литературы, включающего 217 наименований, и одного приложения.

В главе 1 автором представлен подробный и репрезентативный обзор литературы, включающий классификацию твёрдых электролитов, сведения об анионных и протонных проводниках, описание особенностей материалов со структурой перовскита, в частности, на основе цератов и цирконатов бария. Большое внимание уделяется факторам, влияющим на электропроводность твёрдых электролитов, а также методам синтеза оксидных нанопорошков и подходам к их консолидации при получении объёмных электролитов. Кроме того, рассматриваются методы получения тонкоплёночных твёрдых электролитов.

Во второй главе приводятся данные об используемых в исследовании методах синтеза и консолидации нанопорошков изучаемых составов, а также формирования тонких оксидных пленок. Описаны методы анализа, использованные для контроля процесса синтеза гетеролигандных прекурсоров,

оксидных нанопорошков, консолидации и исследования полученных объемных и тонкопленочных наноматериалов.

**Третья глава** посвящена обсуждению основных результатов исследования. В частности описываются детали синтеза нанопорошков состава  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ) и  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ) методом совместного осаждения с элементами криотехнологии. На примере системы  $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  показано влияние метода синтеза (совместное осаждение с элементами криотехнологии и совместная кристаллизация солей) на характеристики получаемых нанопорошков. Приводятся сведения о результатах цитрат-нитратного синтеза оксидов 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  $0,8$ ). В этой же главе рассматриваются особенности консолидации синтезированных нанопорошков методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания, а также устанавливается взаимосвязь электрофизических и микроструктурных характеристик получаемых объемных твердых электролитов с условиями их изготовления. Обсуждаются результаты золь-гель синтеза тонкопленочных наноструктурированных твердых электролитов состава  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ), выявляется зависимость их электрофизических свойств от содержания допанта, а также изучается возможность использования полученных таким образом тонкопленочных полупроводниковых наноструктур в качестве рецепторного компонента резистивных газовых сенсоров на кислород.

**Оценивая содержание работы в целом**, необходимо отметить, что помимо решения проблем, связанных с синтезом твердых оксидных электролитов, автором для изучения свойств полученных материалов широко использованы методы физической химии: проведено измерение электрофизических характеристик полученных объемных электролитов методом импедансной спектроскопии, двухконтактным методом на постоянном токе, четырехзондовым методом; проведены измерение и интерпретация частотных зависимостей импеданса, измерение температурных зависимостей величины их кислород-ионной и протонной проводимости от химического состава, условий синтеза и консолидации.

Определены числа ионного и электронного переноса по методу Веста-Таллана, проведены расчеты по разделению объемного и зернограничного вкладов в общую электропроводность. Сформулированные в диссертации **научные положения, выводы и рекомендации** устанавливают взаимосвязи между физико-химическими свойствами твердофазных оксидных электролитных систем (дисперсностью, фрактальной размерностью, удельной площадью поверхности, структурой пор, проводимостью) различного химического и фазового состава, что имеет большое значение для развития физической химии.

Диссертационная работа написана ясным, грамотным научным языком. Имеющиеся отдельные грамматические ошибки и опечатки не снижают общего положительного впечатления от оформления работы.

**Результаты диссертации Симоненко Т.Л. следует рекомендовать к использованию** в организациях, занимающихся разработкой твердооксидных топливных элементов и резистивных газовых сенсоров: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институт физики твёрдого тела РАН, АО «НПО «Прибор» и ФГУП «СПО «Аналитприбор».

Публикации автора представлены пятью статьями в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК и международные информационные системы и отражают основное содержание работы. Результаты работы обсуждались на многочисленных международных и российских научных мероприятиях, что отражено в 16 тезисах докладов.

При общей положительной оценке по диссертации Т.Л. Симоненко можно сделать следующие **замечания** и задать ряд **вопросов**:

Литературный обзор диссертации перегружен описанием методов получения и консолидации керамических порошков, вместе с тем, эти методы не используются в работе. В работе не приведено обоснование выбора допирующих элементов, используемых для получения твердых электролитов на основе оксидов церия и циркония. Имеющиеся литературные данные о применении таких допирующих элементов не являются доказательством того, что это лучший выбор. Автором

диссертации используется термин криотехнология - по мнению ведущей организации в данном случае целесообразно использовать термины криоосаждение или криокристаллизация. Существенным ограничением использования легированного РЗЭ  $\text{CeO}_2$  является его низкая устойчивость в восстановительной атмосфере, приводящая к появлению электронной проводимости, изменениям параметров кристаллической решетки и возникновению механических напряжений, вызывающих растрескивание электролита. Из диссертации не ясно, удалось ли Т.Л. Симоненко в своей работе преодолеть указанные эффекты с помощью применённых методов синтеза?

Высказанные замечания не имеют принципиального значения и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Таким образом, в рамках диссертационного исследования Татьяной Леонидовной Симоненко решена важная и актуальная задача, получены научные результаты, способствующие развитию физической химии – показана зависимость спектра электрофизических и микроструктурных характеристик объёмных и тонкоплёночных твердых электролитов  $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ ,  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ),  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ) и  $\text{BaCe}_{0,9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0,5; 0,6; 0,7$  и  $0,8$ ) и  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,10; 0,15; 0,20$ ) от химического состава, метода синтеза и условий консолидации.

В диссертации и автореферате имеются необходимые ссылки на соавторов в случае проведения совместных исследований. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертация Симоненко Татьяны Леонидовны на тему «Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ , легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния» является научно-квалификационной работой, по своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объёму и степени обоснованности полученных результатов соответствующей требованиям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства



Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

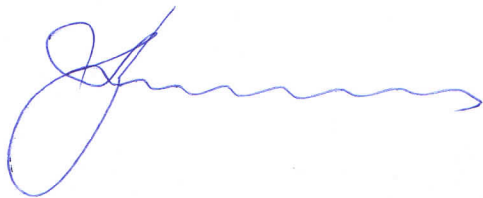
Отзыв обсужден на заседании семинара ИХР РАН по физической химии растворов и флюидов 14 сентября 2018 г. (протокол №6).

Отзыв составил:

заведующий лабораторией «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем»,

доктор химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 – физическая химия),

профессор,



Агафонов Александр Викторович



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ИХР РАН

Адрес:

153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

Телефон: +7 (4932) 336259, E-mail: adm@isc-ras.ru