

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе

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», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Экспоненциальный рост мирового энергопотребления в настоящее время обуславливает повышенный интерес к поиску и разработке более эффективных альтернативных источников энергии. В связи с этим одним из приоритетных направлений развития мировой энергетики является разработка электрохимических устройств на основе высоко- и среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), дающих возможность внедрения экологически чистых и более эффективных систем генерации электроэнергии. Рабочие характеристики ТОТЭ напрямую зависят от физико-химических свойств его компонентов, в частности материалов электролита. Данный факт обуславливает необходимость поиска и создания новых твердых электролитов, а также разработки эффективных и экономически доступных пленочных технологий с целью дальнейшего увеличения мощности и электрического сопротивления ТОТЭ. Таким образом, разработка новых подходов к синтезу и исследованию практически значимых оксидов на основе твердых растворов CeO_2 , ZrO_2 и $BaCe(Zr)O_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния, в виде нанопорошков, тонких плёнок и объёмных материалов, на сегодняшний день является недостаточно изученной и **актуальной** задачей.

Кратко проанализируем содержание диссертации. Работа написана на 160 страницах машинописного текста. Структура диссертации классическая и включает введение, обзор научной литературы, описание

экспериментальных методов и подходов, обсуждение основных результатов работы, выводы, перечень сокращений, список литературы из 217 наименований, а также 1 приложение. Диссертация содержит 60 рисунков и 12 таблиц.

В обзоре литературы по тематике исследований автором приводится обширная классификация твердых электролитов, сопровождающаяся конкретными примерами и затрагивающая их особенности, наиболее важные с точки зрения ионики твердого тела и практического применения. Приведены данные о наиболее теоретически значимых и практически востребованных типах кислород-ионных и протонных проводников. Обобщены данные о влиянии различных факторов на электропроводность оксидных электролитов. Значительное внимание уделено рассмотрению традиционных и современных методов получения и консолидации оксидных порошков, а также формирования тонких пленок при получении высоко- и среднетемпературных твердых электролитов как объемного, так и планарного типа. Подробный анализ современных и фундаментальных литературных источников позволил автору четко сформулировать цель и задачи работы, а также обосновать выбор объектов и подходов к исследованию.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методам и подходам к их жидкофазному синтезу и консолидации, а также физико-химического анализа функциональных свойств полученных целевых материалов.

В третьей главе представлен достаточно подробный анализ и обсуждение результатов по всем методам исследования.

Диссертация Т.Л. Симоненко хорошо оформлена, написана грамотным научным языком и практически не содержит опечаток.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработаны физико-химические основы синтеза нанопорошков в системах $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$, $CeO_2-Y_2O_3$, $CeO_2-Gd_2O_3$ использованием альтернативных жидкофазных методов (метод совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей). Проведено сравнительное исследование влияния метода синтеза и химического состава на дисперсность, микроструктуру, фазовый состав и электрофизические свойства объемных твердых электролитов, формируемых на основе полученных нанопорошков.
2. Разработана оригинальная методика получения нового высокотемпературного твердого электролита на основе ZrO_2 , характеризующегося высокими электрофизическими характеристиками.
3. С использованием искрового плазменного спекания получены среднетемпературные твердые электролиты с различным типом проводимости в системах $CeO_2-Y_2O_3$, $BaO-CeO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ и выявлены зависимости их физико-химических свойств (фазовый состав, средний размер ОКР и частиц, микроструктура, относительная плотность, открытая пористость, электропроводность) от химического состава. Показаны преимущества данного метода консолидации по сравнению с традиционным спеканием - существенное сокращение времени (до 5-10 минут) и температуры (на 300 градусов в случае электролитов на основе диоксида церия и на 600-700°C - в случае материалов на основе цератов бария) получения твердых электролитов в указанных системах с сохранением их наноразмерности, а также необходимых или улучшенных значений электропроводности.
4. Оптимизированы условия золь-гель синтеза тонкопленочных оксидных материалов в системе $CeO_2-Y_2O_3$ и установлено влияние их химического состава и условий синтеза на микроструктуру, фазовый состав, а также электрофизические и хемосенсорные свойства при детектировании кислорода в широком интервале концентраций (1-20%).

Результаты, полученные в диссертационной работе Т. Л. Симоненко вносят вклад в развитие физической и неорганической химии, позволяя расширить сведения о взаимосвязи между условиями синтеза оксидных наноматериалов различного типа, их химическим составом и функциональными характеристиками. С практической точки зрения разработанные методики жидкофазного синтеза позволят снизить энергозатраты путем снижения температуры синтеза оксидных нанопорошков сложного химического состава и их консолидации 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 могут быть востребованными специалистами и организациями, занимающимися созданием компонентов альтернативных источников энергии – электролитов и электродов ТОТЭ, суперконденсаторов, рецепторных слоев резистивных газовых сенсоров, фотоанодов солнечных элементов и др.

Цели и задачи, поставленные в диссертации полностью реализованы. **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в данной работе, не вызывает у оппонента сомнений.**

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследования (совмещенного ДСК/ТГА/ДТА термического анализа, метода низкотемпературной адсорбции азота, РФА, растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов, ИК-спектроскопии, комплекса методов электрофизических измерений), согласованностью данных, полученными независимыми методами. Выполненные исследования всесторонне обсуждались в рамках тематических всероссийских и международных научных конференций.

При общей положительной оценке к диссертации Т.Л. Симоненко имеется ряд **вопросов и замечаний:**

1. При исследовании сенсорных свойств планарных электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ было установлено, что в случае материалов состава $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$ и $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,20}$ наблюдается существенное снижение величины сенсорного отклика, а также рост температуры детектирования кислорода по сравнению с составом $(\text{CeO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$. С чем может быть связан подобный эффект? Проводились ли исследования по определению чувствительности полученных тонких пленок к каким-либо другим газам?

2. При изучении кристаллической структуры протонных твердых электролитов на основе цератов и цирконатов бария, автором было показано, что средний размер ОКР для цирконийсодержащих материалов как в случае исходных порошков, так и объемных материалов на их основе растёт всего на 10-15%, тогда как для состава $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ – практически в 2 раза. Чем может быть обусловлен более активный рост среднего размера ОКР в данном случае?

3. В данной работе уделено большое внимание изучению влияния температуры термической обработки на рост среднего размера ОКР. Стоило бы также проследить влияние других параметров термообработки (скорости нагрева и времени выдержки) на значение ОКР, а также микроструктуру, плотность и электрофизические характеристики получаемых керамических материалов.

Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы Т.Л. Симоненко и не ставят под сомнение достоверность сделанных выводов и научную значимость работы.

Диссертация в целом представляет собой законченное научное исследование. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, индексируемых в библиографических и реферативных базах данных «Web of Science» и «Scopus», получен 1 патент РФ на изобретение. Автореферат и публикации в полной мере отражают основное содержание и выводы диссертационной работы. В диссертации и автореферате имеются необходимые ссылки на соавторов в случае проведения совместных исследований.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 02.00.04 - Физическая химия по формуле и области исследований по п.5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», п. 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» и п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Оценивая диссертацию в целом, можно заключить, что она является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной теоретической и практической задачи, имеющей существенное значение для физической химии, а именно: 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.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований, научной и практической значимости полученных результатов представленная диссертационная работа соответствует требованиям ВАК, в том числе п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года (ред. от 28.08.2017 г.), а ее автор, Симоненко Татьяна Леонидовна, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
профессор кафедры лазерной химии
и лазерного материаловедения
Института химии Федерального государственного

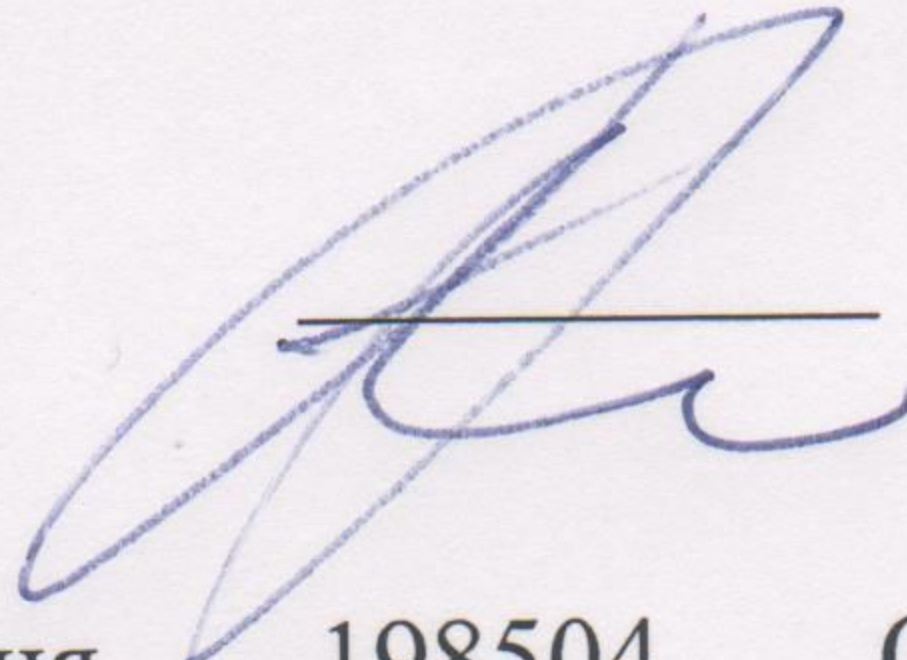
бюджетного образовательного учреждения

высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный университет»,

доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела)

21.09.2018



Алина Анваровна Маньшина

Почтовый адрес: Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф,

Университетский проспект, дом 26. Институт химии СПбГУ

Телефон: +79219346566

E-mail: a.manshina@spbu.ru

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ №3

Н. И. МАШТА



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей