

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
Д 002.107.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

дата защиты 17.10.2018 протокол № 157

О присуждении **Симоненко Татьяне Леонидовне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени **кандидата химических наук**.

Диссертация «Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и $BaCe(Zr)O_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния» в виде рукописи **по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки, принята к защите «29»** июня 2018 года, **протокол № 156, диссертационным советом Д 002.107.01 на базе** Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Симоненко Татьяна Леонидовна, 18 августа 1990 года рождения, в 2013 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», Факультет технологии исследования материалов, кафедра физической химии, микро- и нанотехнологии, с присуждением квалификации инженера по специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники».

Симоненко Т. Л. являлась аспирантом очной формы обучения в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук с 2014 по 2018 гг. по специальности 02.00.04 – «физическая химия» (приказ о зачислении в аспирантуру № 99-к от 04.08.2014).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук в лаборатории неорганического синтеза младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории неорганического синтеза.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Ольга Алексеевна Шилова, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория неорганического синтеза, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Маньшина Алина Анвяровна, доктор химических наук, профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;

Кривошапкин Павел Васильевич, кандидат химических наук, доцент, директор Научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

дали **положительные отзывы о диссертации.**

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Симоненко Т. Л., подготовленный и подписанный заведующим лабораторией «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Агафоновым Александром Викторовичем и утвержденный директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, доктором химических наук Киселевым Михаилом Григорьевичем. Отзыв ведущей организации обсужден на заседании семинара ИХР РАН по физической химии растворов и флюидов 14 сентября 2018 г (протокол №6). В отзыве **отмечается следующее.** В диссертационной работе Симоненко Т. Л. решена важная и актуальная задача, получены новые 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 $0,8$) от химического состава, метода синтеза и условий консолидации.

Высокая степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертации основана на тщательном анализе современного состояния вопроса по теме работы, использования современных представлений физической химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами, а также использовании передовых методов исследования и современного приборного парка для выполнения экспериментальной части работы; критического анализа полученных результатов с учетом достижений других исследователей.

Тематика диссертационной работы Симоненко Т. Л. соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, 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; отрасль наук – химические науки.

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

По своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объему и степени обоснованности полученных результатов диссертационная работа «Синтез и исследование твердых электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и $BaCe(Zr)O_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния» соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор **Симоненко Татьяна Леонидовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Замечания: 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. Автор диссертации использует термин криотехнология – по мнению ведущей организации в данном случае целесообразно использовать термины криоосаждение или криокристаллизация. Существенным ограничением использования легированного РЗЭ CeO_2 является его низкая устойчивость в восстановительной атмосфере, приводящая к появлению электронной проводимости, изменениями 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 примененных методов синтеза?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 17 отзывов, **все положительные.**

1. Бакланова Наталья Ивановна, доктор химических наук, заведующая лабораторией химического материаловедения ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. *Замечания:* **1.** С чем связано столь существенное (с 50 до 30 нм) уменьшение толщины пленки $(CeO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.10}$ при увеличении температуры термообработки от 600 до 800°C (с. 14 автореферата)? **2.** На с.113 диссертации автор пишет, что «результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об отсутствии существенного взаимодействия с материалом подложек с образованием кристаллических примесей». Между материалом подложки и покрытием может быть существенное взаимодействие с образованием связей Me – O – Si, которое необязательно сопровождается образованием кристаллических фаз. Для обнаружения такого взаимодействия, как правило, используется метод РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), а не рентгенофазовый анализ.

2. Липин Вадим Аполлонович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. *Замечания:* из текста автореферата не совсем ясно, какие именно физико-химические основы направленного синтеза оксидных нанопорошков были разработаны, т.е. какие обобщающие выводы, исходя из физической химии и ее основных разделов, можно сделать по итогам

диссертационной работы применительно к другим материалам. В тексте автореферата приводятся только отдельные технологически значимые физико-химические свойства отдельных образцов полученных материалов.

3. Папынов Евгений Константинович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории сорбционных процессов ФГБУН Института химии ДО РАН. *Замечания:* в качестве дополнения к данной диссертационной работе Т.Л. Симоненко хотелось бы дать только рекомендательные комментарии, касающиеся необходимости дальнейшего развития настоящего направления. В виду очевидного положительного результата, определенных в работе протон и анион проводящих свойств для керамических систем, полученных по технологии искрового плазменного спекания, просматривается реальная перспектива синтеза аналогичных или подобных ТОТЭ с применением инновационных гибридных технологий спекания (горячее прессование совместно с искровым плазменным спеканием в комплексе), что позволит скомпенсировать недостатки двух технологий в отдельности и придать новое качество получаемым материалам. Также с точки зрения фундаментальности интересно установление взаимосвязи электрофизических свойств, получаемых ТОТЭ, в частности электропроводности, от характеристик прикладываемого электрического тока в процессе искровой плазменной обработки.

4. Попов Виктор Владимирович, доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры «Физика твердого тела и наносистем» Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (НИЯУ МИФИ). *Замечания:* **1.** На стр. 11 автореферата диссертант отмечает, что отжиг порошков $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ в интервале температур 600-1300°C не приводит к изменению их кристаллической структуры. При этом, как видно из рис.1, полуширина дифракционных максимумов (FWHM) существенно уменьшается с ростом температуры отжига, что указывает на увеличение размера кристаллитов (ОКР). К сожалению, в автореферате диссертант не приводит температурную зависимость ОКР. **2.** Для характеристики полученных образцов (как порошков, так и керамических материалов) диссертант использует широкий набор физико-химических методов анализа. Среди них, к сожалению, отсутствует спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия), которая является одним из наиболее эффективных методов исследования структуры материалов на основе ZrO_2 , поскольку она чувствительна к кислородно-катионным колебаниям и дает существенную информацию о структуре анионной подрешетки в синтезированных образцах. **3.** Объем представленного диссертантом автореферата несколько превышает объем, рекомендованный ВАК РФ для кандидатских диссертаций.

5. Рустамова Екатерина Геннадьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник и **Ким Виталий Павлович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ООО «АкКо Лаб». *Замечания:* **1.** Почему для синтеза тонкоплёночных твёрдых электролитов состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$) применялся золь-гель метод, основанный на применении в качестве прекурсоров гетеролигандных комплексов, хотя объёмная керамика того же состава была получена с использованием нанопорошков, синтезированных методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей? **2.** Какие из полученных в ходе исследования результатов являются наиболее перспективными с точки зрения коммерциализации и внедрения в производство?

6. Мошников Вячеслав Алексеевич, профессор, доктор физико-математических наук и **Налимова Светлана Сергеевна**, кандидат физико-математических наук, ассистент, кафедра микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета им. В. И. Ульянова (Ленина). *Замечания:* в автореферате не указано время восстановления тонкоплёночных материалов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при исследовании их чувствительности к кислороду.

7. Бойко Андрей Андреевич, доктор технических наук, доцент, проректор по научной работе и **Подденежный Евгений Николаевич**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого». Отзыв без замечаний.

8. Шабанова Надежда Антоновна, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры коллоидной химии и **Жилина Ольга Викторовна**, кандидат химических наук, доцент, кафедра коллоидной химии ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. *Замечания:* **1.** В автореферате не отражены подробности синтеза исследуемых систем. **2.** Вызывает сомнение точность оценки размеров (10-13 нм) методом растровой электронной микроскопии, тем более что характеристики микроскопа и условия подготовки образцов в автореферате не приведены. **3.** Автор делает вывод о более высокой дисперсности порошков, полученных методами совместного осаждения и совместной кристаллизации на основании оценки размеров кристаллитов. Однако указанные значения 7-8 нм и 10-11 нм отличаются не более чем на 3 нм, что может лежать в пределах погрешности метода.

9. Волков Иван Александрович, кандидат физико-математических наук, главный научный сотрудник и **Иванов Виктор Владимирович**, доктор физико-математических наук, член - корреспондент РАН, директор физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» (МФТИ). *Замечания:* в автореферате не обсуждается механизм отклика (изменения сопротивления) оксидных пленок в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ на кислород.

10. Перевислов Сергей Николаевич, кандидат технических наук, начальник сектора отдела конструкционной керамики АО «Центральный научно-исследовательский институт материалов». *Замечания:* **1.** В автореферате диссертации сказано, что полученный твердый электролит состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$ характеризуется более высокой ионной проводимостью, по сравнению с традиционным электролитом состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$, однако автор не указывает насколько значение ионной проводимости «нового» электролита выше, также в тексте не объяснено как влияют оксиды Gd_2O_3 и MgO на ионную проводимость электролита? **2.** Огромное количество разнообразных исследований по синтезу порошков, получению материалов и исследованию свойств как исходных компонентов, так и конечных керамических образцов на их основе, объединено в одной главе работы (Глава 3). Было бы более правильно, по моему мнению, разбить эту Главу на 2 или 3 Главы. **3.** Для большей наглядности результатов анализа микроструктур керамических образцов можно было представить статистическую оценку распределения зерен по размерам в спеченном материале. **4.** С позиции производительности метод искрового плазменного спекания намного проигрывает высокотемпературному спеканию, поэтому его энергоэффективность очень спорна. **5.** Из таблицы

2 видно, что при повышении температуры процесса искрового плазменного спекания с 1000°C до 1200°C плотность материалов увеличивается, почему автором не предпринята попытка еще большего увеличения температуры ИПС до 1300°C и выше?

11. Дресвянников Александр Фёдорович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии электрохимических производств и **Петрова Екатерина Владимировна**, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского технологического университета». *Замечания:* **1.** Из автореферата неясно, какова погрешность определения размера пор при их номинальном диаметре 1,1-2,2 нм (табл.1, стр.10) и отсутствии информации о типе пористости. **2.** Вызывает вопрос корреляция между размерами зерен керамических образцов и ОКР при консолидации методом искрового плазменного спекания (при 1000 и 1200°C), а также эффект уменьшения размера этих зерен при увеличении содержания оксида иттрия.

12. Кораблева Наталья Юрьевна, кандидат технических наук, руководитель ТГЭР ОЭУ ООО «Вириал». Отзыв без замечаний.

13. Пономарева Алина Александровна, кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры теплоэнергетики и теплотехники, старший научный сотрудник Международной лаборатории горения и энергетики Инженерной школы ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет». *Замечания:* **1.** При сравнении получения ксерогелей состава $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.10; 0.15; 0.20$) полученных методов совместного осаждения и методом совместной кристаллизации проведен глубокий анализ структурных особенностей полученных материалов. Однако важно также учитывать степень химической чистоты получаемых материалов. Из приведенных в автореферате данных сложно оценить количество остаточных примесей, которые находятся в аморфном состоянии. Сделаны ли были какие-нибудь дополнительные исследования, подтверждающие достоинства метода совместного осаждения и в вопросе химической чистоты получаемых материалов? **2.** Из текста автореферата не понятно, в чем заключается разработанная методика направленного синтеза оксидных нанопорошков и какие у этой методики основные отличия по сравнению с ранее существующими методами.

14. Сырков Андрей Гордианович, профессор, доктор технических наук, профессор кафедры общей и технической физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». Отзыв без замечаний.

15. Улин Игорь Всеволодович, кандидат технических наук, начальник лаборатории и **Марков Михаил Александрович**, кандидат технических наук, научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей». Отзыв без замечаний.

16. Федоров Федор Сергеевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Центра фотоники и квантовых материалов автономной некоммерческой образовательной организации высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий». *Замечания:* **1.** Вызывает вопрос задача физико-химических основ получения электролитных нанопорошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,10; 0,15; 0,20$), $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$) 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 $0,8$). Как, учитывая описанное получение только целевого продукта, моделировалась стехиометрия, или какие модели использовались для синтеза, позволившие точно получить указанную стехиометрию? **2.** В автореферате не представлено обоснования

выбора оксидов магния, иттрия и гадолиния для легированных ZrO_2 , CeO_2 и $BaCe(Zr)O_3$. **3.** Следует подробнее обосновать элементы криотехнологии: правомерно ли использовать данный термин? В тексте указано на использование методов криотехнологии, но приводится пример с использованием только одного процесса, какие еще методы использовались? **4.** В автореферате кандидатской диссертации не показана обратимость сенсорного отклика. Кроме того, не обсуждается взаимосвязь вакансий и микроструктуры материала с величиной сенсорного отклика. Не совсем понятно, какой тип отклика представлен - полупроводниковый или отклик, связанный с изменением стехиометрии. Не совсем очевидно, как меняется концентрационная зависимость с изменением состава керамики и каким теоретическим/модельным представлениям из области сенсорики (газовых сенсоров, физической химии) она соответствует.

17. Васильев Алексей Андреевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник НИЦ Курчатовский институт. *Замечания:* **1.** Было бы полезно (стр. 9) очень коротко описать основные выводы, сделанные автором при анализе литературных данных. **2.** Мне кажется, что следовало бы кратко описать методики, использованные в работе. Особенно это относится к методикам, широко не распространенным, например, пояснить, что такое искровое плазменное спекание. **3.** Хотелось бы попросить прокомментировать, как результаты, представленные в Таблице 1, соотносятся с данными последнего абзаца на стр. 10.

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 научных изданиях, включая 5 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 1 патент на изобретение РФ и тезисы 16 докладов на научных конференциях.

Основные работы:

- Егорова, Т. Л.** Исследование влияния методов жидкофазного синтеза нанопорошков на структуру и физико-химические свойства керамики в системе $CeO_2-Y_2O_3$ / Т. Л. Егорова, М. В. Калинина, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, Г. П. Копица, О. В. Глумов, Н. А. Мельникова, И. В. Мурын, L. Almásy, О. А. Шилова // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т.62. – №10. – С. 1283-1293.
- Егорова, Т. Л.** Жидкофазный синтез и физико-химические свойства ксерогелей, нанодисперсных порошков и тонких пленок на основе системы $CeO_2-Y_2O_3$ / Т. Л. Егорова, М. В. Калинина, Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, О. А. Шилова, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61. – №9. – С. 1115-1124.
- Калинина, М. В Синтез и физико-химические свойства твердооксидного нанокompозита на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$ / М. В. Калинина, Л. В. Морозова, **Т.Л. Егорова**, М.Ю. Арсентьев, И.А. Дроздова, О.А Шилова. // Физика и химия стекла. – 2016 – Т.42. – №5. – С. 86-95.
- Арсентьев, М. Ю. Формирование и исследование сенсорных тонких слоев на основе оксидов циркония, редкоземельных элементов (Ce, Y, Tb) и получение МОП структур на их основе / М. Ю. Арсентьев, М. В. Калинина, П. А. Тихонов, Л. В. Морозова, **Т. Л. Егорова**, О. А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 6. – С. 820-826.
- Simonenko, T. L.** Synthesis and physicochemical properties of nanopowders and ceramics in a $CeO_2-Gd_2O_3$ system / T. L. Simonenko, M. V. Kalinina, N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, T. V. Khamova, O. A. Shilova // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 4. – P. 314-321.
- Пат. 2614322 РФ, МПК⁵¹ H01M 8/12, C04B 35/48, C04B 35/622, C01G 25/02, C01F 17/00, C01F 5/00 Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного керамического материала в системе

ZrO₂-Y₂O₃-Gd₂O₃-MgO для создания электролита твердооксидного топливного элемента / Л. В Морозова, М. В. Калинина, **Т. Л. Егорова**, О. А. Шилова – Заявл. 29.12.2015; опубл. 24.03.2017, Бюл. № 9.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны физико-химические основы синтеза наноразмерных порошков на основе ZrO₂, CeO₂ и BaCe(Zr)O₃, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния методами совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации солей, цитрат-нитратного метода и золь-гель технологии для формирования на их основе объемных и тонкопленочных твёрдых электролитов;

показано, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии позволяет синтезировать более высокодисперсные порошки в системе CeO₂-Y₂O₃ и получать на их основе высокоплотные объёмные среднетемпературные электролиты, обладающие в 2 раза более высокой ионной проводимостью, чем при использовании метода совместной кристаллизации солей;

разработан новый способ получения нанопорошков состава (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,03}(Gd₂O₃)_{0,03}(MgO)_{0,02} с помощью совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, на основе которых методом холодного прессования с последующим спеканием получены высокотемпературные твердые электролиты, характеризующиеся высокими значениями относительной плотности (92%), а также ионной проводимости ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см) и чисел ионного переноса ($t_i = 0,98$) уже при 800°C;

установлено, что для полученных керамических образцов в системах CeO₂-Y₂O₃ и CeO₂-Gd₂O₃ увеличение содержания оксидов иттрия и гадолиния приводит к уменьшению среднего размера области когерентного рассеяния на ~10% в случае применения в качестве метода консолидации холодного прессования с последующим спеканием и на 35-40% при использовании искрового плазменного спекания;

доказано, что увеличение концентрации легирующих добавок в системах CeO₂-Y₂O₃ (от 10 до 20 мол.%) и CeO₂-Gd₂O₃ (от 3 до 10 мол.%) приводит к уменьшению среднего размера зерен полученных объемных твердых электролитов в ~1,5-2 раза и снижению величины их относительной плотности;

обнаружено, что полученные керамические образцы состава (CeO₂)_{0,90}(Gd₂O₃)_{0,10} характеризуются более низкими значениями среднего размера области когерентного рассеяния и относительной плотности, а также более высокими значениями открытой пористости и ионной проводимости (в ~2 раза) по сравнению с твердыми электролитами состава (CeO₂)_{0,90}(Y₂O₃)_{0,10}, полученными в аналогичных условиях;

установлено, что искровое плазменное спекание позволяет значительно снизить температуру (на 300 градусов) и сократить время консолидации (на порядок) нанопорошков в системе CeO₂-Y₂O₃ по сравнению с методом холодного прессования с последующим спеканием при изготовлении нанокристаллических твердых электролитов;

показано, что использование метода искрового плазменного спекания при изготовлении протонпроводящих твёрдых электролитов на основе легированного иттрием BaCe(Zr)O₃ позволило почти в 2 раза снизить температуру консолидации (до 900 °C) по сравнению с традиционно применяемыми значениями и на порядок сократить время (до 5 мин) при достижении требуемой величины электропроводности;

разработана методика золь-гель синтеза тонкоплёночных нанокристаллических твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов;

установлено, что с уменьшением содержания оксида иттрия в составе полученных тонкоплёночных структур энергия активации электропроводности снижается на $\sim 30\%$, а указанные материалы являются эффективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров на кислород.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

разработаны физико-химические основы синтеза наноматериалов различного типа (порошки, тонкие плёнки и объёмная керамика) на основе ZrO_2 , CeO_2 и $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$ с помощью ряда жидкофазных методов – совместного осаждения гидроксидов металлов с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного метода и золь-гель технологии, а также показано большое влияние размерного фактора на функциональные (в частности, электрофизические) характеристики получаемых материалов, что вносит существенный вклад в развитие современной физической химии;

установлена связь условий синтеза нанопорошков и методов их консолидации с физико-химическими свойствами (дисперсностью, плотностью, пористостью, удельной электропроводностью, числами переноса ионов) формируемых объёмных твёрдых электролитов в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с различным типом проводимости (кислород-ионной и протонной), в частности показано, что искровое плазменное спекание является более эффективным подходом по сравнению с классическим холодным прессованием с последующим спеканием, что позволяет значительно расширить имеющиеся знания в области материаловедения и более точно прогнозировать характеристики получаемых материалов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: совмещенный (ДСК/ТГА/ДТА) термический анализ, метод низкотемпературной адсорбции азота, малоугловое рассеяние нейтронов, рентгенофазовый анализ, растровая электронная и сканирующая зондовая микроскопия, ИК-спектроскопия, методы измерения электрофизических и газочувствительных свойств;

исследовано влияние метода и условий синтеза, а также химического состава на дисперсность, фрактальную размерность, удельную площадь поверхности и форму пор нанопорошков на основе диоксида церия, цератов и цирконатов бария, а также микроструктуру, плотность и электрофизические свойства объёмных электролитов, формируемых на их основе;

изучен процесс синтеза и консолидации, а также физико-химические свойства нового твердого раствора состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, в частности величина электропроводности и числа переноса ионов;

установлено, что использование метода искрового плазменного спекания по сравнению с холодным прессованием с последующим спеканием (на примере систем $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) позволяет не только снизить температуру (на $300\text{-}700^\circ\text{C}$) и сократить время консолидации (на порядок) при сохранении наноразмерности, а также достигать необходимых или улучшенных (в 1,5-2 раза) значений электропроводности;

изучен процесс золь-гель синтеза тонкопленочных оксидных материалов в системе $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, для которой впервые в качестве прекурсоров использованы гидролитически активные гетеролигандные комплексы состава $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3-x}(\text{OR})_x]$ (где $\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ и Y^{3+}) и установлено влияние их реакционной способности и условий синтеза на микроструктуру, фазовый состав, а также электрофизические и хемосенсорные свойства получаемых планарных наноматериалов при детектировании кислорода в широком интервале концентраций (1-20%).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан способ получения нового твердого электролита для высокотемпературных твёрдооксидных топливных элементов состава $(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{MgO})_{0,02}$, который характеризуется высоким значением кислород-ионной проводимости ($\sigma_{800^\circ\text{C}} = 8,2 \cdot 10^{-1}$ См/см), относительной плотности (92%), а также достаточно низкой величиной открытой пористости (5%) (патент РФ 2614322);

предложены новые энергоэффективные методики жидкофазного синтеза, позволяющие снизить энергозатраты путем снижения температуры синтеза оксидных нанопорошков в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO--CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и их консолидации при получении объемных и тонкопленочных керамических наноматериалов с требуемыми функциональными характеристиками (плотность, дисперсность, структура пор, тип и величина электропроводности), которые являются востребованными при создании компонентов альтернативных источников энергии – электролитов и электродов твёрдооксидных топливных элементов, суперконденсаторов, рецепторных слоев резистивных газовых сенсоров, фотоанодов солнечных элементов и др.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном сертифицированном оборудовании в ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г. Санкт-Петербург), также в ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН, г. Москва), Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток), ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург), ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург), Budapest Neutron Centre (малоугловой дифрактометр «Yellow Submarine», Будапешт, Венгрия);

установлена хорошая согласованность экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе с современными представлениями физической химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами;

достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, а также на обсуждении установленных закономерностей в ходе тематических российских и международных научных мероприятий и публикациях в рецензируемых научных журналах;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с современными принципами и представлениями физической и неорганической химии, а также химии твердого тела.

Личный вклад автора заключался в проведении обзора литературы по теме исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи, а также

проведено планирование эксперимента; непосредственно автором синтезированы все исследуемые нанопорошки, оптимизированы методики их консолидации методом холодного прессования с последующим спеканием и получены объемные твердые электролиты; проведены измерения их относительной плотности и открытой пористости; изучены электрофизические свойства полученных объемных электролитов двухконтактным методом на постоянном токе, а также методом Веста-Галлана. Автор принимал непосредственное участие в синтезе гетеролигандных комплексов церия и иттрия и получении с их использованием тонкопленочных электролитных материалов, а также обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, подготовке всех публикаций.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается логичностью её построения, последовательностью изложения и комплексным характером, включающим 1) разработку физико-химические основ и оптимизацию методик синтеза нанопорошков на основе диоксидов циркония и церия, а также цератов и цирконатов бария с помощью жидкофазных методов: совместного осаждения с элементами криотехнологии, совместной кристаллизации, цитрат-нитратного метода; 2) исследование процессов консолидации синтезированных нанопорошков при получении объемных твердых электролитов с кислород-ионной и протонной проводимостью; исследование их физико-химических свойств; 3) исследование процессов синтеза алкоксоацетилацетонатов церия и иттрия в качестве прекурсоров при получении на их основе тонких пленок в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с помощью золь-гель метода; 4) изучение электрофизических характеристик полученных объемных и планарных твердых электролитов.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в 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; п. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии; отрасль наук - химические науки.

Диссертация Татьяны Леонидовны Симоненко на тему «Синтез и исследование твёрдых электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и $\text{BaCe}(\text{Zr})\text{O}_3$, легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена задача разработки физико-химических основ направленного синтеза и изучения 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. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие физической химии, а также материаловедения.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация Т. Л. Симоненко соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 28.08.2017 г.).

На заседании 17 октября 2018 года диссертационный совет принял решение присудить Симоненко Татьяне Леонидовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета (из них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за - 15, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета,
академик



Илевченко Владимир Ярославович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Масленикова Татьяна Петровна



17.10.2018 г.