

## Отзыв

на автореферат диссертации Симоненко Татьяны Леонидовны на тему: «Синтез и исследование твердых электролитов на основе  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$  и  $BaCe(Zr)O_3$ , легированных оксидами магния, иттрия и гадолиния», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертация посвящена поиску и разработке современных материалов для создания электрохимических генераторов энергии. Наиболее перспективными среди них считаются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В качестве материала электролита большинства высокотемпературных ТОТЭ традиционно используются материалы на основе диоксида циркония состава  $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ . Для повышения величины кислород-ионной проводимости и улучшения механических свойств указанного твердого электролита необходим поиск новых легирующих компонентов и их сочетаний. Работа направлена на снижение рабочих температур и разработку электролитных материалов, не уступающих по уровню кислород-ионной проводимости материалам на основе диоксида циркония. Наибольший интерес привлекают материалы на основе  $CeO_2$ , обладающие высокой ионной проводимостью в среднетемпературном диапазоне, что позволяет существенно снизить рабочую температуру топливной ячейки (на 300–400 °С) и тем самым повысить ресурс ее работы, расширить перечень материалов электродов, а также снизить стоимость вырабатываемой электроэнергии. Повышенный интерес вызывают также материалы со структурой перовскита на основе церата ( $BaCeO_3$ ) и цирконата бария ( $BaZrO_3$ ), сочетающие в себе высокую протонную проводимость и каталитическую активность, а также термическую и химическую стабильность. Применение тонкопленочных электролитов даёт возможность повышения мощности и миниатюризации ТОТЭ, а электрофизические свойства материалов такого типа определяются условиями синтеза и технологией их формирования. Электролиты являются также перспективными рецепторными компонентами резистивных газовых сенсоров на кислород и водород. 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 является **актуальной задачей**.

Диссертационная работа Т.Л. Симоненко представлена цельным, логичным исследованием. Автор убедительно показывает возможности, связанные с синтезом, разработкой технологии и применением твердоотопливных электролитов на основе оксидов циркония и церия, востребованных при создании электрохимических генераторов энергии. Тщательно проведенный анализ научно-технической и справочной литературы, позволил автору систематизировать имеющуюся информацию и подробно описать преимущества от вводимых легирующих материалов добавок оксидов магния, иттрия и гадолиния и их влияние на микроструктуру, физические и



электрические свойства (в частности, электропроводность). В работе автор применяет огромное количество методов, которые использовал для синтеза твердых растворов, поиска подходов к оптимальному уплотнению при спекании образцов твердопливных электролитов, исследования структуры материалов и анализа физических и электрических характеристик.

Всё вышесказанное позволяет сделать вывод, что **научные положения и Заключение** хорошо обоснованы, логично вытекают из материала диссертационной работы.

**Практическая значимость** работы неоспорима и подтверждена получением патента РФ № 2614322 на разработанную технологию «Способ жидкофазного синтеза многокомпонентного керамического материала в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-MgO$  для создания электролита твердооксидного топливного элемента».

Исходя из результатов работы и обоснования полученных данных представлены рекомендации целесообразности применения тех или иных видов электролитов, используемых при создании электрохимических генераторов энергии.

Работа выполнена при поддержке НИР «Неорганический синтез и исследование структуры и свойств композиционных микро- и наноматериалов на основе силикатов и оксидов металлов с добавками наночастиц и полимерных связующих» 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» и грантов РФФИ №15-33-51237 мол\_нр, №17-03-01201 а; гранта Правительства Санкт-Петербурга для студентов, аспирантов, молодых ученых, молодых кандидатов наук; стипендии им. чл.-корр. АН ССР Н.А. Торопова; стипендии им. ак. РАН Я.Б. Данилевича.

Яркость научным исследованиям в работе придает использование автором современных методов анализа и подходов к синтезу твердых растворов, а частности, получение слабо агломерированных ксерогелей и высокодисперсных порошков методами совместного осаждения с элементами криотехнологии и совместной кристаллизации солей и цитрат-нитратного синтеза, консолидация полученных нанопорошков методами холодного прессования с последующим спеканием и искрового плазменного спекания. Применение методик для изучения микроструктуры образцов и свойств твердопливных электролитов: метод ротационной вискозиметрии (измерение динамической вязкости полученных растворов комплексов); методы термического анализа; исследование поровой структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота и с помощью малоуглового рассеяния нейтронов; рентгенофазовый анализ, метод электронной микроскопии, а также метод ИК-спектроскопии. Методом гидростатического взвешивания определены значения открытой пористости. Электрофизические свойства исследованы двухконтактным методом на постоянном токе. С помощью метода Веста-Таллана определены числа переноса ионов и электронов. Электрофизические свойства протонных и ряда кислород-



ионных твердых электролитов исследованы методом импедансной спектроскопии. Электропроводность нескольких образцов измерена 4-х зондовым методом. Газочувствительные свойства полученных тонкопленочных твердых электролитов при детектировании кислорода изучены с помощью сенсорной установки, оснащённой прецизионной системой смешения газов.

### Общая оценка работы

Автореферат диссертации написан хорошим научным языком, грамотно, орфографических ошибок и опечаток нет. Обращает на себя внимание информативность представленных рисунков и таблиц. В целом работа Т.Л. Симоненко производит хорошее впечатление. Диссертация является цельным и завершенным исследованием на актуальную тему, отличающимся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации достоверны, а заключение и рекомендации – научно обоснованы.

По теме диссертации автором опубликовано 22 научные работы, включая 1 патент РФ, 5 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, тезисы 16 докладов на научных конференциях.

#### В процессе прочтения текста автореферата возникли следующие вопросы и 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  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  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 и пор по размерам в спеченном материале;

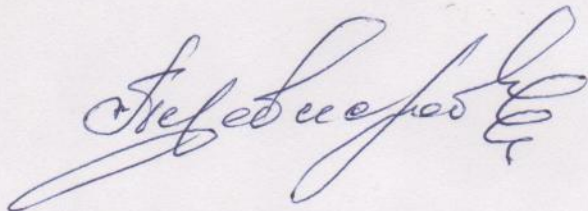
4) с позиции производительности метод искрового плазменного спекания намного проигрывает высокотемпературному спеканию, поэтому его энергоэффективность очень спорна;

5) из таблицы 2 видно, что при повышении температуры процесса искрового плазменного спекания с 1000 °С до 1200 °С плотность материалов увеличивается, почему автором не предпринята попытка ещё большего увеличения температуры ИПС до 1300 °С и выше?



Несмотря на возникшие вопросы и замечания в ходе прочтения автореферата диссертации, которые можно воспринимать как рекомендации, они не влияют на получение конечного результата, соответствующего запланированным цели и задачам и не снижают общего хорошего впечатления о работе, которая несомненно, может быть оценена только положительно. По моему мнению, работа по своему научному и техническому уровню соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Симоненко Татьяна Леонидовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Начальник сектора отдела  
конструкционной керамики АО «Центральный  
научно-исследовательский институт материалов»,  
кандидат технических наук,  
по специальности 05.17.11 – Технология  
силикатных и тугоплавких неметаллических материалов



Сергей Николаевич Перевислов

Адрес АО «ЦНИИМ»: 191014, г. Санкт-Петербург, ул. Парадная, д. 8  
Тел. сот.: 8(904) 551-49-55  
E-mail: perevislov@mail.ru

Подпись Перевислова С.Н. заверяю,  
начальник отдела кадров АО «ЦНИИМ»



Т.А. Чепикова