

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Курицыной Ирины Евгеньевны «Транспортные характеристики кристаллов двух – и трехкомпонентных твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, гадолиния, иттербия и скандия», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.**

Ионика твердого тела является одной из интенсивно развивающихся областей физики твёрдого тела, особенно в контексте зеленой и альтернативной энергетики. Работа посвящена исследованию стабилизированных оксидов циркония с высокой проводимостью по ионам кислорода, являющихся электролитом, то есть одним из основных компонентов конструкции твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Технологии альтернативной энергетики входят в перечень критических технологий Российской Федерации. Таким образом, **актуальность** работы несомненна.

Стабилизированные оксиды циркония уже применяются, в том числе и в коммерчески доступных топливных элементах (ТОТЭ). Тем не менее, керамические материалы на основе оксидов циркония имеют ряд недостатков, приводящих к деградации высокой проводимости по ионам кислорода. Для разработки как новых подходов, так и материалов требуется глубокое понимание связи физико-химических свойств с атомной и дефектной структурой оксидов. Механические и электрические свойства керамических материалов в значительной степени зависят от их микроструктуры, то есть размеров зерен, неоднородности состава, и, особенно, состава и структуры границ зерен, напряжений, пор и т.д. Таким образом, выбранный подход – исследование монокристаллических образцов позволяет исключить большинство факторов определяющих свойства керамических материалов и сосредоточиться на структурных аспектах

явления высокой кислородной проводимости стабилизированных оксидов циркония.

Диссертация построена по традиционному принципу и состоит из введения, четырех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов и выводы, а также списка литературы (177 источников). Диссертация изложена на 160 страницах, содержит 75 рисунков и 16 таблиц.

**Во введении** четко и ясно указана цель работы - выявление корреляции между видом и концентрацией стабилизирующих оксидов, структурными и транспортными характеристиками кристаллов твердых электролитов на основе диоксида циркония. Также сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость.

Литературный обзор (**Глава 1**) дает хорошее представление как о конструктивных типах ТОТЭ, так и представления об используемых классах оксидов с высокой проводимостью по ионам кислорода. Рассмотрены преимущества и недостатки различных оксидов в отношении требований, предъявляемых к электролитам топливных элементов. Обосновывается выбор стабилизированных оксидов циркония в качестве исследуемых фаз. Рассмотрены особенности фазообразования в двух- и трехкомпонентных системах на основе редкоземельных оксидов, условия стабилизации кубической фазы с максимальной проводимостью и данные по ее деградации. Отдельно представлены методы синтеза материалов твердых электролитов и методы исследования их проводимости. Из литературного обзора логичным образом обосновывается цель и задачи диссертационной работы.

**Глава 2** объединяет данные о синтезе образцов, росте исследуемых монокристаллов и методическую часть. Задачи диссертации решались с привлечением большого числа современных методов исследования. Выбор методов довольно удачен и определяется, фактически наличием



монокристаллических образцов. Также производит впечатление большой объем проделанной экспериментальной работы. Исследованы кристаллы свойства около 40 соединений принадлежащих к 6 различным системам твердых растворов на основе оксида циркония, причем две из систем трехкомпонентные.

**Глава 3** посвящена непосредственно исследованию выращенных монокристаллов четырех двухкомпонентных систем:  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Yb, Sc$ ). Такой большой объем экспериментальных данных позволил надежно установить ряд корреляции структура – свойство с точки зрения кристаллохимии. Установлена зависимость проводимости от разницы между размерами ионного радиуса матрицы ( $Zr^{4+}$ ) и трехвалентного катиона стабилизирующего оксида для двухкомпонентных систем. Установлена связь доменной структуры с фазовым составом образцов. Более того, на монокристаллических монокристаллических образцах установлено, что часть из них относится к псевдокубической фазе и имеет тетрагональные искажения.

В **Главе 4** приведены результаты исследования двух трехкомпонентных систем  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x/Yb_2O_3$  и  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x/Y_2O_3$ . Для трёхкомпонентных систем установлено, что замещение  $Sc_2O_3$  на  $Yb_2O_3$  или  $Y_2O_3$  в кристаллах трехкомпонентных твердых растворов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_y$  эффективно подавляет образование низкотемпературной ромбоэдрической фазы и приводит к стабилизации псевдокубической (кубической) структуры. Составы обладают максимальной проводимостью при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %, аналогично максимальной проводимости двухкомпонентных составов. Показано, что механизм деградации проводимости ряда твердых электролитов связан с фазовой трансформацией исходной высокосимметричной псевдокубической фазы в тетрагональную фазу.

Также приводятся данные о материале катода ТОТЭ  $Sr_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3-\delta}$ . Материал примечателен тем, что его проводимость не зависит от парциального давления кислорода в окислительной области давлений.

Измеренные значения диффузии кислорода значительно выше коэффициентов используемого повсеместно материала  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Проведено сравнение рабочих характеристик ТОТЭ с использованием моно- и поликристаллических мембран трехкомпонентных составов с максимальной проводимостью, определенных в третьей главе. Модельные ТОТЭ продемонстрировали хорошие мощностные характеристики и их стабильность во времени.

**Научная новизна** данной работы заключается именно в использовании монокристаллических образцов. Впервые проведены системные исследования электрофизических характеристик монокристаллов на основе диоксида циркония в широком диапазоне составов. Такой подход позволил исключить ряд эффектов, вносящих неоднозначность интерпретации экспериментальных данных при исследовании керамических образцов. Это позволило установить структурную обусловленность проводимости стабилизированных оксидов циркония в двух- и трехкомпонентных системах. В результате чего были установлены особенности кислород-ионного транспорта в зависимости от кристаллической и дефектной структуры твердых растворов. Последнее в значительной мере определяет и **практическую значимость** работы, помимо полученных перспективных для применения в ТОТЭ составов с максимальной проводимостью. Полученные в работе данные представляются исходной точкой для дальнейших исследований в области ТОТЭ на основе стабилизированных оксидов циркония.

Наряду с достоинствами работа имеет и ряд недостатков:

1. Дефектная структура, высокая проводимость по ионам кислорода и механизмы ее деградации тесно связаны. Для исследования этой связи требуются, с одной стороны, электрохимические исследования,



например, определение индекса кислородной нестехиометрии, а с другой - исследования структурных механизмов транспорта кислорода, например, методами рентгеновской монокристалльной дифракции, и реальной дефектной структуры монокристаллов, например, методами рентгеновской топографии. Монокристаллы в этом смысле являются идеальными объектами исследования для проверки различных моделей и гипотез. Отдельно хочется упомянуть отсутствие данных по анизотропии проводимости ряда составов монокристаллов.

2. Часть составов стабилизированного оксида циркония, например оксидом скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , характеризуется наличием двух термоактивационных участков объемной проводимости. Предлагается следующая интерпретация такого поведения проводимости: “Согласно литературным данным [54], в низкотемпературной области 623 К–823 К энергия активации  $E_a$  является суммой энергии ассоциации, которая требуется для диссоциации кластера вакансии – катион, и энергии миграции подвижных ионов. В высокотемпературной области 823 К–1173 К энергия ассоциации равна нулю, и энергия активации проводимости определяется в основном энергией миграции подвижных ионов”. Стоит отметить, что такие эффекты характерны и для активационных процессов постепенного включения кристаллографических позиций структуры в процесс проводимости, что, например было продемонстрировано для фторидных кристаллов со структурой тисонита (тип  $\text{LaF}_3$ ). Такие исследования удобно проводить на монокристаллических образцах при подробных исследованиях механизмов проводимости.
3. Учитывая экспериментальные данные этой работы для большого количества составов монокристаллических образцов, хотелось бы видеть более подробное сравнение с керамическими образцами, для оценки влияния наличия зернёной структуры на физико-химические свойства.

Высказанные замечания, очевидно, связаны с большим объемом экспериментальных данных, не затрагивают суть работы и не влияют на общую высокую оценку работы. Положения, выносимые на защиту обоснованы, разобраны в работе и не вызывают сомнений.

**Заключение.** Диссертационная работа Курицыной Ирины Евгеньевны представляет собой законченное научное исследование, выполненное на хорошем научном уровне и содержащее оригинальные и важные научные результаты. Полученные данные важны с точки зрения актуальной и востребованной современной энергетикой разработки как составов электролитов, так и способов управления микроструктурой керамики стабилизированных оксидов циркония в разработке твердооксидных топливных элементов. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и верно отражают основное содержание диссертации.

По своей актуальности, объему и научной значимости диссертационная работа Курицыной Ирины Евгеньевны «Транспортные характеристики кристаллов двух – и трехкомпонентных твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, гадолиния, иттербия и скандия» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук (постановление Правительства РФ №842 от 29.09.2013 «О порядке присуждения ученых степеней»), а Курицына Ирина Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», ведущий научный сотрудник лаборатории процессов кристаллизации Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»



