

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.

Актуальность темы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) для водородной энергетики, и для замены классических систем генерации электроэнергии с участием теплового цикла известны давно, однако имеют ряд недостатков и проблем, тормозящих внедрение перспективной технологии. Не в последнюю очередь это недостатки кислородпроводящей твердооксидной мембраны из стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ). Поэтому поиск новых твердых электролитов и исследование влияния комплексов допантов на свойства диоксида циркония остаётся актуальной задачей.

Диссертационная работа И.Е. Курицыной посвящена комплексному исследованию влияния стабилизирующих оксидов, на структуру и транспортные характеристики кристаллов твердых электролитов на основе диоксида циркония и корреляции с получаемой структурой как транспортных характеристик, так и устойчивости к высокотемпературной деградации.

Ценность проведенных исследований характеристик монокристаллов на основе диоксида циркония в широком диапазоне составов заключается как в установлении зависимости параметров кислород-ионного транспорта от кристаллической и дефектной структуры твердых растворов, так и определении оптимальных концентраций легирующих добавок, что и обуславливает актуальность темы диссертационной работы И.Е. Курицыной.

Цель работы поставлена достаточно четко и заключается в определении влияния на структуру и анионную проводимость твердых электролитов на основе диоксида циркония легирования одной или несколькими легирующими добавками с разными концентрациями, и установление составов, обладающих максимальной анионной проводимостью и устойчивостью к высокотемпературной деградации.

Для достижения этой цели потребовалось решить ряд экспериментальных задач, в частности определить оптимальные концентрации стабилизирующих оксидов, при которых достигается максимум высокотемпературной проводимости, изучить особенности фазообразования в кристаллах твердых растворов на основе ZrO_2 и их влияние на ионную проводимость и энергию активации и, зависимость анионной проводимости твердых растворов с добавками оксидов Y, Gd, Yb, Sc от их концентрации, исследовать

долговременную стабильность анионной проводимости в условиях высоких температур для наиболее перспективных составов.

Эти задачи и способы их решения достаточно подробно отражены в содержании диссертации. Личный вклад автора в работу заключается в подготовке всех образцов, проведении измерений их характеристик, анализе и интерпретации полученных результатов, и подготовке публикаций. Также автором были изготовлены модельные ТОТЭ и проведены долговременные испытания.

Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

Новизна исследований

Научная новизна полученных результатов заключается в определении зависимости кислород-ионного транспорта от кристаллической и дефектной структуры твердых растворов, а также в систематическом изучении влияния на эту структуру концентрации легирующих добавок, в том числе – двухкомпонентных.

Принципиально новыми результатами, полученными И.Е. Курицыной, являются следующие:

- Определена температурная зависимость анионной проводимости твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$; и её зависимость от разницы между размерами ионного радиуса матрицы и трехвалентного катиона стабилизирующего оксида.
- Определена температурная зависимость анионной проводимости трехкомпонентных твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$ при фиксированном содержании оксида скандия и показано, что проводимость кристаллов, солегированных Yb_2O_3 , выше проводимости кристаллов, солегированных Y_2O_3 , во всем исследованном температурном интервале.
- Также показано, что замещение Sc_2O_3 на Yb_2O_3 или Y_2O_3 в кристаллах трехкомпонентных твердых растворов эффективно подавляет образование низкотемпературной ромбоэдрической фазы и приводит к стабилизации псевдокубической (кубической) структуры.
- Установлено, что механизм структурной деградации состава трехкомпонентной системы при длительном температурном воздействии связан с трансформацией исходной псевдокубической фазы в более низкосимметричную фазу, представляющую собой тетрагональную или ромбоэдрическую модификацию ZrO_2 .
- Дополнительно обнаружено, что соединение $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ обладает высокой электропроводностью, не зависящей от парциального давления кислорода в

окислительной атмосфере, и может служить основой катодного материала твердооксидных топливных элементов.

Важнейшим результатом является обнаруженный эффект подавления образование низкотемпературной ромбоэдрической фазы и стабилизации псевдокубической структуры в трёхкомпонентных твёрдых растворах (т.е. при легировании двумя добавками). Дальнейшее исследование этого эффекта может привести к созданию более стабильных твёрдых кислородных электролитов для ТОТЭ.

Значимость результатов работы

Результаты исследования, в первую очередь эффект подавления образование низкотемпературной ромбоэдрической фазы и стабилизации псевдокубической структуры в трёхкомпонентных твёрдых растворах могут найти практическое применение для разработки и оптимизации новых составов твердых электролитов на основе диоксида циркония. Также может быть сразу рекомендован состав $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$, обладающий высокой ионной проводимостью и повышенной стабильностью транспортных характеристик.

Достигнутое в результате работы понимание механизмов структурной деградации монокристаллов твёрдых растворов на основе диоксида циркония также может найти практическое применение для разработки и оптимизации новых составов твердых электролитов на основе диоксида циркония.

Однако работа, и оформление диссертации не лишены ряда недостатков. Прежде всего **необходимо отметить следующее.**

1. При интерпретации экспериментальных данных по Gd_2O_3 в тексте диссертации встречаются противоречивые утверждения и сама интерпретация несколько спорна. Так, автор пишет: «При увеличении концентрации Gd_2O_3 больше 8 мол. % происходит изменение фазового состава, сопровождающееся увеличением проводимости твердых растворов», т.е. продолжается все то же монотонное увеличение проводимости, никаких особых точек не наблюдается. Однако это не мешает автору сделать желаемое заключение: «Максимальной проводимостью обладают кристаллы с концентрацией стабилизирующего оксида (10-12) мол. % Gd_2O_3 . Данный состав близок к границе между областями кубической и тетрагональной фаз». Т.е. то, что после фазового перехода и до изменения характера зависимости проводимости от состава количество допанта пришлось увеличить еще в полтора раза – значения не имеет, перегиб все равно «близок к точке перехода»? Таким образом, для данной системы уверенность автора в том, что есть однозначная корреляция со структурой строго не доказана.

Также для этой системы далее появляется прямо противоречивое заключение:

«Значения проводимости кристаллов при $x > 14$ мол. % в случае стабилизации Gd_2O_3 незначительно выше, чем для Y_2O_3 при сопоставимых концентрациях. Возможно, введение в твёрдые растворы на основе диоксида циркония более крупного, чем Y^{3+} , иона Gd^{3+} вызывает деформацию кристаллической решетки, которая, как показано в работе [161], уменьшает подвижность ионов кислорода».

2. Формулировки в технической части диссертации и автореферат перегружены подробностями, несколько затрудняющими чтение.

3. Также есть случаи видимо автоматического переноса формулировок из литературы, что приводит к очевидным текстовым ошибкам, например в описании всех электрических измерений указано, что они выполнялись на измерительной ячейке с 4-х электродной конфигурацией. В то время как из рисунков (Рис.2.4 и сл.), и из данных импедансных измерений вполне очевидно, что с 4-х электродным подключением измеряли только электронную проводимость электродного материала. Тем более бессмысленно было бы измерять «Вольтамперные и импедансные характеристики модельных ТОТЭ четырехконтактным методом», но автор этого и не делал, хотя такое утверждение в тексте есть. Кроме того, следует отметить, что в описании методов измерений ячейка на рис 1.8 не является «4-х электродной» (4-х зондовой), поскольку электродные эффекты входят в измеряемую цепь, а методы исключения влияния индуктивности проводов прибора – задача конструкторов прибора.

Также непонятно, зачем автор описывает методы оценки активного сопротивления с помощью экстраполяции на бесконечную частоту, если использовался фитинг эквивалентных схем. Также для уверенного отнесения ёмкости $CPE1$ в низкотемпературной области к геометрической ёмкости образца следовало оценить величину этой ёмкости (оценка, проведенная оппонентом за автора, показывает, что такое отнесение верно).

4. К технически/текстовым недочетам можно отнести то, что на графиках не указан доверительный интервал. Если для основного пика кислородной проводимости это не имеет значения (он велик и содержит много точек), то точное положение пика, особенно для систем с гадолинием, вызывает вопросы.

5. В тексте диссертации присутствует также небольшое количество терминологических ошибок, в частности:

- называть электрохимический кислородный насос электролизёром не совсем корректно.

- в формулах 2.3 допущена ошибка, реакция присоединения электронов названа «окислительной»: « $O_2 + 4e = 2O^{2-}$ (окислительная область)»

- Для описания в тексте эквивалентных схем в электрохимической литературе принято использовать ноტიацию Боукампа, т.е. вместо записи в тексте диссертации (Rэлектролит-СРЕэлектролит)(Rэлектрод-СРЕэлектрод) стоило бы писать Rэлектролит || СРЕэлектролит - Rэлектрод || СРЕэлектрод.

6. Также есть проблемы с вариативностью или неопределенностью использованной терминологии.

Например, в литературном обзоре встречается утверждение, что «Основной вклад в энергию активации проводимости при повышенных температурах вносит энтальпия миграции ионов, которая является определяющей с точки зрения достижения высокой электропроводности материала при этих температурах. Однако, что понимается под энтальпией миграции – не совсем понятно. Речь идет о разрыве связей ассоциатов вакансий (т.е. рассматривается движущийся ион как некое промежуточное термодинамическое состояние) или о потерях энергии именно в процессе транспорта? И хотя подобная терминология встречается в узкоспециальных работах, она не является общепринятой и должна быть определена.

Также в тексте автор постоянно называет t'' -фазу то кубической, то псевдокубической, то тетрагональной. Можно понять, что название варьируется в зависимости от того, идет ли речь о рентгеноструктурном определении фазового состава либо о влиянии структуры на свойства. Но интерпретация не совсем однозначна, и автору следовало бы придерживаться однозначной терминологии.

Заключение

Однако приведенные выше замечания не имеют принципиального характера, относятся в первую очередь к особенностям текста, и не снижают высокой оценки представленной к защите работы.

В целом диссертационная работа Курицыной Ирины Евгеньевны представляет собой законченное исследование, выполненное на очень высоком научном и экспериментальном уровне. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие новых методов в области электрохимических реакций в ТОГЭ.

Диссертационная работа И.Е. Курицыной содержит 160 страниц текста, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 177 наименований. Результаты работы изложены в 15 публикациях, индексируемых системами цитирования Web of Science и Scopus, в том числе в высокорейтинговом журнале Solid State Ionics (квартиль Q2, IF=3,2). Также результаты работы доложены на 14 российских и

