

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор химических наук

Е.В. Румянцев

«20» сентября 2024 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

#### **Актуальность темы диссертационного исследования**

Среди всех видов энергоустановок установки на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) отличаются повышенной энергетической эффективностью преобразования исходного топлива, низким уровнем вредных выбросов, шума и вибрации. Работа ТОТЭ в режиме умеренных температур является одной из основных предпосылок создания компактных и низкочатратных энергоустановок, обеспечивает возможность более широкого выбора дешевых материалов для компонентов ТОТЭ, большую стабильность, уменьшение темпов деградации, большую гибкость для инженерно-конструкторских решений. Наряду с разработкой конструкции таких установок актуальным является разработка перспективных материалов с повышенными рабочими характеристиками для них. Одним из таких материалов является материал для электролитических мембран ТОТЭ, к которому предъявляются такие требования как высокая проводимость в среднем диапазоне температур и высокая стабильность характеристик в течение длительного времени работы.

В качестве электролитов для ТОТЭ были исследованы оксиды циркония, церия, лантана, и материалы на основе галлатов. Наиболее часто используют

материалы на основе оксидов циркония и церия. Они являются компонентами многих электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, кислородных насосов, электрохимических сенсоров, высокотемпературных электролизеров для получения водорода. Такие материалы проявляют значительную кислородную нестехиометрию с изменениями рабочей среды (окислительной или восстановительной), температуры и потребляемой мощности, в результате чего не только изменяются электрические свойства и фазовая стабильность, но также возникают значительные механические напряжения из-за изменения параметров решетки, приводящие к механическим разрушениям материалов. Разработка материалов, обладающих фазовой, электрофизической и механической стабильностью в условиях эксплуатации чрезвычайно важна для работы таких устройств.

Поэтому поиск новых составов твердых электролитов, обладающих повышенной анионной проводимостью и устойчивых к длительному воздействию высоких температур, является весьма актуальным.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа, предоставленная на отзыв, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 177 наименований. Диссертация содержит 160 страниц, включая 75 рисунков и 16 таблиц.

Во введении автором работы обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и значимость работы.

В Главе 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором рассматриваются типы конструкций твердооксидных топливных элементов, а также методы получения и методы исследования транспортных характеристик материалов твердых электролитов. Детально проанализированы материалы для твердых электролитов, особое внимание в литературном обзоре уделено твердым растворам на основе диоксида циркония. Обосновано использование монокристаллических материалов для более точного определения оптимальной концентрации стабилизирующих оксидов, при которой достигаются максимальные значения высокотемпературной проводимости.

В Главе 2 изложено описание синтеза кристаллов твердых растворов на основе  $ZrO_2$  методом кристаллизации расплава в холодном контейнере, а также



методов исследования структуры и измерения транспортных характеристик кристаллов.

В Главе 3 представлены результаты исследования фазового состава и транспортных характеристик твердых растворов бинарных систем  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Yb, Sc$ ). Установлено, что минимальная концентрация  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ , необходимая для образования кубического твердого раствора в кристаллах на основе  $ZrO_2$ , увеличивается с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона. Показано, что в системе  $ZrO_2-Sc_2O_3$ , в исследуемом диапазоне составов, не образуется кубических твердых растворов, стабильных при комнатной температуре. Подробно рассмотрены транспортные характеристики кристаллов твердых растворов бинарных систем на основе  $ZrO_2$ . Показано, что максимальная удельная высокотемпературная электропроводность кристаллов твердых растворов бинарных систем  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Yb, Sc$ ) увеличивается с уменьшением размера ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду  $Gd \rightarrow Y \rightarrow Yb \rightarrow Sc$ .

В Главе 4 представлены результаты исследования структуры, фазового состава и транспортных характеристик твердых растворов тройных систем  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$  и  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ . Автор проводит сравнение проводимости и долговременной стабильности монокристаллических и керамических исследуемых твердых растворов. Так же проведено электрохимическое исследование модельных твердооксидных топливных элементов на основе монокристаллических и керамических мембран и катода на основе  $Sr_{0,7}Ce_{0,3}MnO_{3-\delta}$ . Важным результатом данного исследования является то, что для тройных систем на основе диоксида циркония максимальной проводимостью обладают образцы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %. Показано, что замещение  $Sc_2O_3$  на  $Yb_2O_3$  или  $Y_2O_3$  эффективно подавляет образование ромбоэдрической фазы и приводит к стабилизации кубической структуры. Ресурсные испытания модельных ТОТЭ с выбранными составами, по результатам проведенных исследований, продемонстрировали стабильность мощностных характеристик в течение 160 ч.

В Заключение автор делает выводы, полученные при выполнении диссертационной работы. Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при

выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (15 статей), входящих в перечень ВАК/Scopus, и представлены на национальных и международных научных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

#### **Анализ научных положений, выносимых на защиту**

На защиту автор выносит 5 научных положений, которые обоснованы в главах 3 и 4.

Первое положение, выносимое на защиту, демонстрирует влияние иона радиуса стабилизирующего оксида на транспортные характеристики твердых растворов на основе диоксида циркония и подробно рассматривается в главе 3.

Второе положение, выносимое на защиту, относится к определению оптимальной концентрации стабилизирующих оксидов в тройных твердых растворах  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_y$ , где  $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$ , при которой достигается максимум высокотемпературной проводимости.

Третье положение, выносимое на защиту, касается концентрации стабилизирующего оксида, необходимой для эффективного подавления образования низкотемпературной ромбоэдрической фазы.

Четвертое положение, выносимое на защиту, устанавливает механизм высокотемпературной деградации твердых электролитов на основе диоксида циркония и демонстрирует долговременную стабильность проводимости в условиях высоких температур наиболее перспективных составов.

Пятое положение, выносимое на защиту, имеет значительный практический интерес. Установлено, что соединение  $\text{Sr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$  обладает высокой электропроводностью и может служить основой катодного материала твердооксидных топливных элементов. Подробное электрохимическое исследование модельных ТОТЭ представлено в главе 4.

Все научные положения обоснованы автором в достаточной степени, формулировки и достоверность не вызывают сомнений.

#### **Теоретическая и практическая ценность диссертации**

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы с целью получения эффективных твердых электролитов материалов на основе диоксида циркония. Данные материалы обладают широким спектром возможных применений в различных областях науки и техники.



## **Научная новизна**

Впервые проведены системные исследования электрофизических характеристик монокристаллов на основе диоксида циркония в широком диапазоне составов, в результате чего были установлены особенности кислород-ионного транспорта в зависимости от кристаллической и дефектной структуры твердых растворов. Показано, что для двухкомпонентных составов  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Yb$ ) минимальная концентрация стабилизирующего оксида, необходимая для образования кубического твердого раствора, повышается с увеличением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида в ряду  $Yb \rightarrow Y \rightarrow Gd$ . Установлено, что в трехкомпонентных системах  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$  и  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  максимальной проводимостью при фиксированном значении концентрации оксида скандия обладают составы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов равной 10 мол. %.

## **Достоверность и надёжность результатов**

Проведение значительного количества экспериментов, внутренняя согласованность, воспроизводимость экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования, выполненных с использованием современного научного оборудования, а также применение комплекса хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, таких как рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, импедансная спектроскопия, и корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации полученных данных подтверждает достоверность и надежность полученных результатов. Составы всех кристаллов соответствовали заявленным, что подтверждается исследованием, проведенным методом энергодисперсионного анализа. Представленные результаты опубликованы автором в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, и представлены на международных научных конференциях.

## **Рекомендации по использованию результатов диссертации**

Новые результаты, полученные в работе, представляют интерес для инженеров и ученых, специализирующихся в физике высокотемпературных оксидных материалов и химии твердого тела. Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию в таких организациях, как Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, ООО НТО «ИРЭ-Полюс», ИХТТМ СО РАН,

АО «ЭКОН», Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

### **Замечания**

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Курицыной И.Е. следует, тем не менее, сделать ряд замечаний:

1. Известно, что при выращивании кристаллов методом направленной кристаллизации расплава распределение примеси (в данном случае компонентов твердого раствора) определяется величиной эффективного коэффициента распределения и может изменяться по длине кристалла. Отличался ли состав по длине кристалла, и каким образом выбирались образцы для исследований?
2. Проведение исследований на монокристаллических образцах дает уникальную возможность для изучения анизотропии физических свойств, в частности, ионной проводимости. Исследование зависимости ионной проводимости от кристаллографической ориентации образца могло бы дать дополнительную информацию о механизмах ионного транспорта в кристаллах. К сожалению, в данной работе такие исследования не проводились.
3. К недостаткам работы можно отнести некоторое несоответствия между большим объемом полученных экспериментальных данных и не слишком детальным их анализом. Так, например, данные по температурным зависимостям проводимости кристаллов двухкомпонентных  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  и трехкомпонентных твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$  и  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  позволяют оценить влияние солегирующих оксидов иттербия и иттрия на энергии ассоциации и миграции ионов кислорода. Однако расчет энергии активации проводимости в высоко- и низкотемпературной области был проведен только для двухкомпонентной системы.

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены,



полученные данные не вызывают сомнения. Работа является логически целостным и завершенным научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты. Публикации по теме диссертации и автореферат полно отражают ее основное содержание. Результаты исследований прошли апробацию на ряде научных мероприятий и вошли в тезисы докладов российских и международных конференций. По теме диссертации опубликовано 15 статей, входящих в Перечень ВАК или индексируемых в базах данных Scopus и/или Web of Science, в том числе в таких высокорейтинговых журналах как Solid State Ionics, Journal of Crystal Growth, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Solid State Electrochemistry, Crystals, Membranes, Journal of the American Ceramic Society.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и соответствует специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки) по направлениям исследований 1. «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», 2. «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности» и 3. «Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния».

Таким образом, диссертация Курицыной Ирины Евгеньевны «Транспортные характеристики кристаллов двух- и трехкомпонентных твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, гадолиния, иттербия и скандия» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором

исследований решена научная задача по выявлению закономерностей увеличения проводимости и температурной стабильности солегированных (трехкомпонентных) твердых растворов на основе  $ZrO_2$ , и показана перспективность их применения. Рассматриваемая диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Курицына Ирина Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертация Курицыной И.Е. и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева (протокол №2 от «13» сентября 2024 г.). Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании специалистами путем открытого голосования: «за» – 9 человек, против – нет, воздержались – нет.

Отзыв составили и подписали:

Профессор кафедры химии и технологии кристаллов, доктор химических наук, профессор,

Ольга Борисовна Петрова

Доцент кафедры химии и технологии кристаллов, кандидат химических наук, доцент,

Ирина Владимировна Степанова

Настоящим подтверждаем свое согласие на обработку персональных данных.

Адрес: 125047, Москва, Миусская пл. 9

Телефон: +7 (495) 496-67-69, +7 (903) 201-65-98

Адрес электронной почты: [petrova.o.b@phc.msu.ru](mailto:petrova.o.b@phc.msu.ru)

Людмила  
Удоевцева



У.В. Сивканов

Директор  
по молодежной политике,  
воспитательской и социальной  
работе