

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Воротникова Владимира Андреевича на тему «Структура и физико-химические свойства твердых электролитов на основе цирконатов лантана и самария», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - Химия твердого тела.

Актуальность диссертации. Настоящая диссертация посвящена разработке ион проводящих керамических мембран для топливных элементов. В настоящее время повышение эффективности топливных элементов связывают с перспективой повышения ионной проводимости электролитов, которая в свою очередь зависит от состава оксидного материала, его реальной структуры. Автором проведено систематическое исследование слабо изученных материалов со структурой пирохлора $A_2B_2O_7$. В качестве базовых исследуемых материалов диссертации были получены и изучены керамики $Ln_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$ ($Ln = La, Sm$) и всестороннее исследовано их строение и ряд физико-химических свойств. **Актуальность** работы обусловлена недостаточной изученностью формирования сложных оксидных систем со структурой пирохлора. Данные оксидные твердые электролиты способны длительно и устойчиво работать в широком интервале температур и в разных составах газовой фазы. Наиболее важными вопросами является выявлению роли дефектности на проводимость кристаллических токопроводящих мембран и дальнейшая оптимизация методов синтеза материалов с заданным типом ионной проводимости (протонной или кислородной).

Новизна работы. В последние десятилетия ведутся активные исследования свойств материалов на основе $Ln_2Zr_2O_7$, особенно устойчивых к воздействию внешних факторов и перспективных для применения в других приложениях. Современные теоретические работы по изучению механизмов протонного переноса нуждаются в экспериментальных подтверждениях.

Авторами впервые проведено исследование физико-химических свойств оксидных материалов $Ln_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$ ($Ln = La, Sm$) в широком диапазоне температур и состава газовой фазы. В работе впервые получены оксиды $La_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$ масштабируемым методом соосаждения с ультразвуковым распылением раствора. Авторами предложен способ модификации ионного транспорта для $La_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$, заключающийся в использовании гранично-зеренного разупорядочения. Установлено, что ограниченная гидратация, характерная для пирохлороподобных материалов, в большей степени вызвана кристаллографической неэквивалентностью положений кислорода. Одним из наиболее важных результатов является обнаружение сегрегации ионов кальция на границах зерен $La_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$, что приводит к значительному увеличению проводимости на краях зерен. Однофазные образцы $Sm_{2-x}Ca_xZr_2O_{7-\delta}$ имеют доминирующий вклад объемной проводимости.

Достоверности полученных результатов. Все научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных при помощи современного и надежного оборудования. Достоверность результатов подтверждается согласованностью с мировым опытом, а также публикацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах по тематике исследования. Материал в диссертации изложен ясно и последовательно.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Теоретическая значимость заключается в установлении фундаментальных закономерностей

влияния катионного состава и условий синтеза на кристаллическую структуру, фазовый состав, микроструктуру, линейное расширение, процессы гидратации и транспортные свойства керамических материалов $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm}$) при варьировании внешних условий. Выявление особых свойств, таких как сегрегация допанта на поверхности зерен, позволяет применять новые подходы к модификации электротранспортных характеристик пирохлоров. Показанные зависимости ограниченной гидратации и протонной проводимости в оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ являются важным фактором для понимания теории протонного переноса.

Практическая значимость определяется разработкой методов формирования керамики $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm}$) с заданной микроструктурой и способов повышения электропроводности оксидных материалов. Выявленные физико-химические свойства полученных материалов могут быть полезны при разработке высокотемпературных электрохимических устройств: твердооксидных (ТОТЭ) и протонкерамических (ПКТЭ) топливных элементов, электрохимических сенсоров, электролизеров для получения особо чистых газов и т.д. Результаты работы могут быть применены при синтезе керамических материалов различного назначения.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа Воротникова В.А. имеет традиционную структуру. Основной материал изложен во введении и пяти главах, взаимосвязанных между собой и последовательно раскрывающих обоснование выбранной темы, цели и задачи, методы их достижения.

В первой главе представлен литературный обзор по изучению средне- и высокотемпературных твердых электролитов и выделен перспективный класс оксидных материалов со структурой пирохлора. Анализ литературных данных позволил выявить основные пробелы в исследовании акцепторно-допированных материалов на основе $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, касающихся недостаточного понимания влияния модификации на транспортные свойства и недостатка знаний о природе протонного переноса.

Во второй главе описаны методики синтеза изучаемых материалов, их подготовка для определенных исследований; описаны методы аттестации свойств материалов, а также способы и условия проведения экспериментов; указаны характеристики и режимы работы оборудования в экспериментах.

Третья глава посвящена изучены фазовый состав, кристаллическая структура и микроструктура твердых оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ в зависимости от концентрации допанта. Установлен предел растворения допанта в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$. Определены величины ТКЛР материалов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0,05; 0,1$), термодинамические параметры процесса гидратации $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$. Показано, что $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ при $T \leq 600^\circ\text{C}$ в увлажненных восстановительных атмосферах являются униполярными протонными электролитами, с ростом температуры увеличивается вклад кислород-ионной проводимости. В окислительных атмосферах цирконаты лантана демонстрируют смешанную ионную и дырочную проводимости.

В рамках **четвертой главы** исследованы керамические материалы $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ с $x=0-0,1$ цирконаты самария являются однофазными твердыми растворами со структурой пирохлора. Исследование процессов термического расширения и химической стабильности цирконатов самария подтвердило их высокий потенциал технологического назначения с точки зрения термической совместимости с контактирующими материалами ТОТЭ. Показано, что электропроводность материалов описывается равновесной моделью дефектов в объеме зерна.

Цирконаты самария охарактеризованы как преимущественно кислород-ионные проводники в широкой области температур и составов газовой фазы, электропроводность которых обусловлена дефектообразованием в объеме зерна, являются кристаллическими стабильными соединениями в агрессивных атмосферах, что позволяет рекомендовать их в качестве кислородных электролитов для твердооксидных электрохимических устройств.

В пятой главе изучены материалы $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$, полученные различными методами синтеза и режимами термообработки. Подтверждено наличие сегрегации ионов кальция к границам зерен материалов. Вследствие границно-зеренного разупорядочения допированные цирконаты лантана показывают более высокую проводимость границ относительно объема зерен. Предложен подход к улучшению протонного переноса при изменении параметров микроструктуры $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$. Показана эффективность применения спекающей добавки 0,5 масс. % Co_3O_4 , которая позволяет снизить температуру спекания на 250 °C с сохранением высокоплотной микроструктуры материала без негативного влияния на транспортные свойства электролита.

Главы диссертационной работы взаимосвязаны и логично построены в соответствии с поставленными автором задачами. Результаты исследования полностью соответствуют цели работы и сформулированы в виде обоснованных выводов. Основное содержание и выводы диссертационной работы полностью отражены в автореферате. Результаты диссертации опубликованы в четырех статьях в российских и международных журналах.

В тексте работы встречаются некоторые описки и опечатки, но, в целом, логика изложения хорошо понятна. Диссертация написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций и ссылок, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

При знакомстве с работой возникли следующие *вопросы и пожелания*:

1. Автор достаточно убедительно объяснил, почему для создания новых керамических мембран используются соединения со структурой пирохлора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Почему в качестве редкоземельных атомов использовались именно Sm и La? А в качестве допирующего элемента Ca?
2. Размер гранул в керамических материалах составляет до 10 мкм. Имеется ли возможность создать керамику с нанометровыми размерами зерен, и к каким эффектам в ионной проводимости могло бы привести такое изменение ее строения?
3. Почему добавка Co_3O_4 в $\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\delta}$ не изменяет микроструктуру керамического материала, но позволяет понизить температуру спекания на 250 °C?
4. Для исследования состава и электронного состояния поверхности одним из наиболее эффективных является метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На мой взгляд, используя этот метод, автор мог бы гораздо точнее и детально описать строение керамики и дать более точное понимание роли химических состояний в описании процесса ионной проводимости.

Высказанные вопросы и замечания не ставят под сомнение основные выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации.

Общее заключение.

Диссертация Воротникова Владимира Андреевича на тему «Структура и физико-химические свойства твердых электролитов на основе цирконатов лантана и самария» является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит существенные новые научные результаты, направленные на решение актуальной задачи по изучению физико-химических закономерностей формирования твердых электролитов и изучению их свойств. Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. Выводы и заключения, сделанные автором по работе, обоснованы и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам. Диссертация соответствует паспорту заявленной научной специальности 1.4.15 - Химия твердого тела. По объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям, сформулированным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г. № 842. Считаю, что автор диссертации, Воротников В.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук (02.00.04 – Физическая химия),
профессор (Физическая химия), главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов,
заведующий отделом химии функциональных материалов
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3;
<http://www.niic.nsc.ru>
E-mail: niic@niic.nsc.ru
Тел.: +7 (383) 330-53-53.



Окотруб А.В.

28.05.2025 г.

Подпись Окотруба А.В. заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.

Герасько О.А.

