

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Калининой Елены Григорьевны

на тему «Физико-химические процессы при формировании электролитных мембран твердооксидных топливных элементов методом электрофоретического осаждения»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы определяется необходимостью повышения эффективности источников электрической энергии, и разработке новых подходов к их созданию.

В этом плане в ряду существующих энергетических устройств, использующих сжигание углеводородного топлива, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляются весьма перспективными и занимают одно из лидирующих мест. Однако, существует целый набор проблем, значительно ограничивающих широкое применение твердооксидных топливных элементов. Это, например, высокая рабочая температура, приводящая к деградации используемых материалов, или проблемы совместимости перспективных электролитных и электродных материалов при формировании электрохимических устройств, проблемы недостаточной плотности, возникновение пористости, проблемы отслоения покрытий от подложек, диффузионное перераспределение элементов покрытия и подложки при проведении высокотемпературного спекания и т.д. В качестве одного из подходов к решению упомянутых проблем может рассматриваться использование для формирования электролитических мембран метода электрофоретического осаждения (ЭФО), позволяющего проводить формирование керамических покрытий воспроизводимой толщины на подложках различной формы и размера.

В связи с этим работа Калининой Е.Г., направленная на комплексное исследование процессов формирования слоев твердого электролита твердооксидного топливного элемента с применением метода электрофоретического осаждения для решения задачи создания газоплотных мембран среднетемпературных топливных элементов, включая задачи реализации осаждения, выявления механизмов электрофоретического осаждения, особенностей подготовки суспензий, регулирования их дисперсного состава и дезагрегации, решение задач спекания и совместимости материалов тонких пленок и подложек, решение проблем получения газоплотных электролитных покрытий с учетом изменения их состава, является крайне интересной и крайне актуальной.

Значимости представленной работе добавляет и тот факт, что полученные Калининой Е.Г. данные могут стать основой промышленно применимой технологии

формирования тонкопленочных покрытий, которая не требует дорогостоящего оборудования, что позволит реализовать стратегии импортозамещения в Российской Федерации.

Актуальность диссертационной работы подтверждается поддержкой её отдельных этапов грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Стипендиальной программой Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, грантом Российского Научного Фонда.

При выполнении работы Еленой Григорьевной были использованы современные методы и методики проведения исследований, включающие методы анализа порошков и суспензий на их основе. Для формирования покрытий из суспензий применен метод электрофоретического осаждения с использованием специализированной установки. Физико-химические и функциональные свойства полученных покрытий и спеченных керамических материалов анализировались комплексом взаимодополняющих методов.

Комплексный подход, использование современного аттестованного оборудования и стандартизованных методик обработки данных, неоднократно подтвержденная воспроизводимость результатов, позволяет говорить об их корректности и **достоверности**. Подтверждением достоверности представленных автором данных и **обоснованности** сделанных выводов являются публикации Е.Г. Калининой в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях

Научная новизна полученных результатов Е.Г. Калининой определяется тем, что в ходе работы **впервые** установлен механизм самостабилизации неводных суспензий наночастиц различного химического состава, полученных методами лазерного испарения-конденсации (ЛИК) и методом электрического взрыва проволоки; **впервые** установлен механизм электрохимической коагуляции, характерный для электрофоретического осаждения (ЭФО), наночастиц допированного ZrO_2 , на плотных и пористых проводящих подложках; установлены особенности электрокинетических свойств и процесса дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных $Ba(Ce,Zr)O_3$ и CeO_2 ; впервые изучены закономерности влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала и обнаружен эффект инициирования процесса ЭФО добавкой йода в суспензиях микроразмерных частиц; **впервые** на примере ЭФО объемных материалов с применением суспензии наночастиц $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$ (YSZ) определено влияние формы противоэлектрода на плотность тока в краевой зоне электрода; установлены закономерности формирования барьерных слоев $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$ (YSZ), $BaCe_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_3$ (BCSCuO), $Bi_{1.6}Er_{0.4}O_3$ (EDB) на плотных несущих подложках твердого электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC); выявлено принципиальное различие свойств совместимости тонкопленочных покрытий $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $BaCe_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_3$ (BCSCuO) с плотной подложкой $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) при спекании в условиях диффузионного перераспределения элементов

пленки и подложки; **впервые** показано образование композитной мембраны твердого электролита BCSCuO-SDC на пористой анодной подложке NiO-BCSCuO при спекании двухслойного покрытия BCSCuO/SDC, полученного последовательным прямым ЭФО слоев BCSCuO и SDC; впервые исследовано формирование тонкопленочных газоплотных слоев композитного твердого электролита на основе SDC, модифицированного добавками оксидов кобальта, алюминия и титана, на пористых анодных подложках NiO-BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O₃ (BCS).

Анализ представленных в работе данных о механизме самостабилизации наночастиц допированного CeO₂ и ZrO₂ и наночастиц Al₂O₃-Mg в неводных суспензиях, об установленных закономерностях влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала в суспензиях микроразмерных частиц, о роли диффузионного перераспределения бария из подложки NiO-BCS в образовании композитной газоплотной спеченной мембраны BCS-SDC свидетельствует об их несомненной **значимости с фундаментальной** точки зрения, в частности для развития различных разделов физической химии. Предложенные практические методы подготовки наночастиц различного состава, применения суспензий микроразмерных частиц, технологии формирования покрытий твердого электролита с применением метода ЭФО, модификации поверхности несущих непроводящих пористых и плотных подложек, способ получения газоплотного слоя толщиной ~ 5 мкм на пористых катодных подложках LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ} (LNFO)/La₂NiO_{4+δ} (LNO) и пр. позволяют говорить о значимости работы и в **практическом** отношении.

Диссертационная работа Калининой Е.Г. имеет логично выстроенную внутреннюю структуру. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы. Материал изложен на 290 страницах и включает 22 таблицы, 165 рисунков и список цитируемой литературы из 332 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность комплексного физико-химического исследования процессов формирования электролитных мембран твердооксидных топливных элементов методом электрофоретического осаждения, представлены цель и задачи работы, отмечена новизна и практическая значимость проведенных исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту, описан личный вклад автора и апробация работы.

В **первой главе** проведен анализ современного состояния исследований в области создания твердооксидных топливных элементов. Проанализированы работы посвященные принципам работы ТОТЭ, материалам, существующим проблемам и путям их решения. Рассмотрены закономерности электрокинетических явлений в коллоидных системах.

Отдельное внимание уделено анализу практической реализации технологии электрофоретического формирования покрытий, показаны возможности применения метода электрофоретического осаждения при формировании ячеек ТОТЭ.

Во **второй главе** представлено описание методов получения и характеристики покрытий твердого электролита. Прежде всего дано подробное описание метода

электрофоретического осаждения. Также представлена информация о методологии и аппаратном оформлении всех остальных использованных автором методов.

В **третьей главе** показаны особенности стабилизации и дезагрегирования неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензий на основе наночастиц диоксида циркония и диоксида церия, полученных методом лазерного испарения-конденсации, за счет самопроизвольного формирования высокого значения дзета-потенциала. Предложен механизм формирования положительного эффективного заряда и высокого дзета-потенциала в неводной суспензии изопропанола для наночастиц на основе Al_2O_3 , полученных методом электрического взрыва металлической проволоки и конденсацией паров.

Показаны закономерности изменения электрокинетических свойств суспензии наночастиц Al_2O_3 -Mg с увеличением их концентрации, что автор объясняет проявлением межчастичного взаимодействия между наночастицами в суспензии при перекрывании двойных электрических слоев.

Описан механизм электрофоретического осаждения оксидных наночастиц с присутствием металлической компоненты.

Описаны особенности осаждения наночастиц на плотных и пористых подложках. Показано, что механизм электрохимической коагуляции способствует формированию сплошного покрытия на пористой катодной подложке. Представлены результаты анализа влияния формы противоэлектрода на морфологические особенности осаждения объемных материалов в краевой зоне электрода при ЭФО.

Четвертая глава посвящена описанию результатов анализа особенностей электрокинетических свойств и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных $Ba(Ce,Zr)O_3$ и CeO_2 , полученных методом горения из растворов. Показано, что в сравнении с суспензиями на основе наноразмерных порошков, суспензии на основе микроразмерных частиц представляются более агрегативно устойчивыми, однако, седиментационная устойчивость у них заметно ниже. Предложен путь решения проблемы получения сплошного покрытия. Показано, что в суспензиях $BCSCuO$, $BaCe_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O_{3-\delta}$ ($BCGCuO$) и $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ ($BCZYYbO$) при внесении молекулярного йода в широком интервале концентраций происходит изменение знака дзета-потенциала, что при определенных условиях (в частности, при концентрации йода, определенной автором) позволяет инициировать стабильный процесс осаждения в рассматриваемых суспензиях и получить однородные сплошные покрытия.

В **пятой главе** приведены результаты исследований, связанных с особенностями формирования плотных тонкопленочных покрытий твердого электролита при высокотемпературном спекании на несущих электродных подложках.

Показано, что применение многокомпонентных наночастиц ($\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) приводит к значительному уменьшению температуры спекания (до 1400 °С) покрытия, сформированного на модельной плотной подложке LNO, по сравнению с значениями характерных температур спекания электролитов на основе микроразмерных однокомпонентных частиц CeO_2 (1550°С). Показано, что при использовании пористых многослойных катодных подложках LNFO(1000мкм)/LNO(5 мкм) для получения газоплотного сплошного покрытия толщиной ~5 мкм необходимо применение циклов осаждение-спекание.

Описаны особенности формирования и спекания покрытий на основе микроразмерных частиц SDC на анодных пористых непроводящих керметных подложках NiO-SDC с различными вариантами создания электрической проводимости поверхности подложек.

Описана возможность формирования однослойной электролитной мембраны на несущем пористом аноде NiO-BCS путем прямого электрофоретического осаждения из суспензий микроразмерных частиц SDC модифицированных добавками оксидов Co_3O_4 , TiO_2 и Al_2O_3 . Обнаружено формирование композиционного газоплотного покрытия, обусловленного появлением вторичных фаз за счет диффузии бария из подложки при спекании. Показано влияние состава формирующегося покрытия на характер и энергию активации проводимости.

В шестой главе приведены результаты исследований формирования барьерных электролитных слоев YSZ, BCSCuO и EDB на плотных несущих подложках SDC.

Представлены результаты исследований особенности формирования и свойств BCSCuO в качестве барьерного слоя на подложке SDC при различном расположении относительно подложки.

Описаны особенности формирования, впервые полученного, на поверхности несущих подложек SDC методом ЭФО барьерного слоя на основе оксида висмута, допированного европием (EDB). Показана возможность получения плотной структуры покрытия, а также увеличение ионной проводимости двухслойной электролитной мембраны SDC/EDB по сравнению с электролитом SDC.

Седьмая глава посвящена рассмотрению вариантов электролитных мембран BCGCuO на несущих катодных подложках, а также электролита BCSCuO/SDC на несущей анодной подложке NiO-BCSCuO.

Описаны проблемы получения электролитных мембран BCGCuO, связанные диффузией ионов Ba в процессе спекания. Проанализировано влияние толщины покрытия и состава подложки на состав и их электрические свойства.

Показано, что применение прямого ЭФО слоев BCSCuO и SDC на предварительно спеченной пористой анодной подложке NiO-BCSCuO позволило получить двухслойное покрытие. Установлено, что спекание двухслойного тонкопленочного покрытия BCSCuO/SDC на несущей пористой анодной подложке NiO-BCSCuO позволяет получить плотную

композитную электролитную мембрану BCS-SDC на основе фаз церата бария и диоксида церия.

На основании анализа представленных в диссертационной работе результатов автором сформулировано **заключение**. Заключение в полной мере соответствует цели работы и поставленным задачам. Следует отметить, что Е.Г. Калининой даны рекомендации по дальнейшему развитию представленного в работе направления.

В **списке литературы** приведены библиографические данные об основных научных работах и источниках информации, использованных в литературном обзоре и при анализе полученных результатов.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 32 научных статьях, в том числе 31 научная статья в изданиях, определенных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, а также в 4 патентах РФ. Основные результаты работы представлены и обсуждены на многочисленных российских и международных конференциях.

Совокупность полученных Е.Г. Калининой результатов позволяет говорить, что представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия» в пунктах:

- п. 5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях;
- п. 6. Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах;
- п. 9. связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции;
- п. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Диссертация хорошо структурирована и грамотно оформлена.

Вместе с тем, по работе возникли **вопросы и замечания** как формального характера, так и по сути, по большей части касающиеся характеристики использованных нано- и микрочастиц.

1. Прежде всего, следует обратить внимание на то, что в работе автор подробно рассматривает влияние тех или иных факторов на значение дзета-потенциала используемых частиц, как на величину в значительной степени определяющую возможность и характер формирования покрытия методом электрофоретического осаждения. Однако анализа влияния состава самих частиц на состояние поверхности не оценивается. В связи с тем, что как нано-, так и микрочастицы, как правило,

многокомпонентные важным может оказаться локализация того или иного компонента на поверхности частиц.

При этом не приводятся и сведения о реальном составе используемых частиц. Из текста непонятно, на сколько он соответствует номинальному.

2. Имело бы смысл расширить спектр методов позволяющих оценить размерные характеристики исследуемых объектов. Так, Автор сопоставляет значения размеров частиц, полученных на основании анализа данных электронной микроскопии, данных об удельной площади поверхности, данных об уширении линий рентгеновской дифракции. Приводит распределение частиц по размерам, однако не указывает на какой выборке оно построено. Было бы полезно оценить распределение кристаллитов по размерам и сравнить с распределением частиц. Тем более, что, например, для частиц на основе диоксида церия ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC), $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (GDC), $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CSSBO), а также наночастиц допированных иттрием диоксида циркония значения размеров кристаллитов систематически выше, чем размер частиц, определённый по данным микроскопии и оценки удельной площади поверхности (стр. 72-74), и это ни как не комментируется автором.

Говоря о размерах, из текста диссертации непонятно, каким образом автор определял размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), но если для этого использовался анализ профиля линий рентгеновской дифракции, то (по мнению рецензента) такая оценка для кристаллитов микронных размеров не вполне корректна (например, таблица 3.4, стр. 89. Сложно ожидать наноразмерный характер материала после термообработки при температуре 1400°C , или размер ОКР 4.5 нм после термообработки при 1200°C).

3. Из текста диссертации не всегда понятно, чем обусловлен выбор конкретных компонентов при исследовании многокомпонентных наночастиц (например, уже упомянутые наночастицы на основе диоксида церия, или частицы $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$), а также выбор того или иного образца для дальнейших исследований (например, на стр. 140).

4. По мнению рецензента требует более подробного пояснения, с чем автор связывает систематическое увеличение размеров агломератов при ультразвуковой обработке суспензий в течении 25 мин, и уменьшение затем их размеров при дальнейшем увеличении продолжительности обработки.

5. По мнению рецензента требует более подробного пояснения выбор в рамках настоящего исследования добавок оксидов кобальта, титана и алюминия.

6. Из текста диссертации не понятно, на каком основании автор делает вывод о том, что присутствие оксидов титана и алюминия влияют на фазообразование в системе при спекании (стр. 173).

7. Требуется пояснения, каким образом автор оценивает количество оксидов в системе, например Al_2O_3 (введено 2 масс. %, после осаждения и спекание электролитной пленки, обозначенной в работе как SDCmn-Al, по данным анализа методом рентгеновской дифракции фиксируется 8.5 % Al_2O_3 , а также вторичная фаза никелата алюминия?)

Замечания, безусловно, не имеют принципиального характера, не влияют на общую положительную оценку работы и не снижают ценности представленной диссертации.

Общее заключение.

Диссертационная работа Калининой Е.Г. соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и полностью удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии научная задача по разработке подходов формирования электролитных мембран среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с применением метода электрофоретического осаждения.

Считаю, что автор диссертационной работы – Калинина Елена Григорьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Альмяшева Оксана Владимировна

доктор химических наук (1.4.15. Химия твердого тела), доцент,
заведующий кафедрой физической химии,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего

образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, лит. Ф.

Тел.: +7 (812)-346-17-23

Электронная почта: almjasheva@mail.ru

25.10.2024 г.

Альмяшева Оксана Владимировна

Подпись Альмяшевой Оксаны Владимировны заверяю:

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОДС
Т.Л. РУСЯЕВА

