

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу 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

Диссертационная работа Калининой Елены Григорьевны посвящена изучению закономерностей электрофоретического осаждения (ЭФО) тонкослойных твердооксидных электролитов. **Актуальность** диссертационного исследования определяется следующими факторами. Сложные оксиды, обладающие высокой кислород-ионной и/или протонной проводимостью, могут применяться в качестве электролитов в твердооксидных электрохимических устройствах – топливных элементах, электролизерах, датчиках, концентраторах и т.д. Использование тонкослойного электролита позволяет увеличить производительность этих устройств за счет снижения внутренних омических потерь. Поэтому разработка технологичных и масштабируемых методов изготовления тонкослойных электролитов важна для создания эффективных электрохимических устройств. Актуальность работы подтверждается тем, что она была поддержана грантами РФФИ (проекты № 12-08-31156 мол\_а, 16-03-00025А), Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (№ СП-536.2015.1), грантом РНФ (№ 22-23-00066).

Для решения поставленных в работе задач использовался **комплекс современных методов**. Дзета-потенциал суспензий определяли электроакустическим методом. Газопроницаемость пористых подложек измеряли с помощью методики, основанной на ГОСТ. Размеры частиц в суспензиях измеряли методом динамического рассеяния света, а удельную поверхность порошков – методом низкотемпературной сорбции паров азота. Элементный состав образцов исследовали с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Термические свойства изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии. Для анализа микроструктуры и химического состава образцов применяли методы сканирующей электронной и атомно-силовой

микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Наночастицы изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый состав образцов исследовали рентгеновским методом, термическое расширение – дилатометрическим методом. Электрические свойства образцов изучены методом импеданса. Выбор методов исследования обоснован и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей. Большой объем полученных экспериментальных данных, применение современных математических методов анализа данных, согласованность результатов, полученных различными методами, позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- установлены закономерности формирования плотных тонкослойных твердооксидных электролитов на плотных и пористых подложках при использовании ЭФО;
- установлены условия стабилизации суспензий нано- и микропорошков: показано, что для суспензий нанопорошков на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$  характерны высокие значения дзета-потенциала и высокая агрегативная устойчивость, а суспензии микропорошков допированных  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  характеризуются низким дзета-потенциалом и, соответственно, низкой устойчивостью;
- предложена модификация суспензий микропорошков допированных  $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  путем введения в них молекулярного йода с целью повышения дзета-потенциала, позволяющая реализовать ЭФО покрытий;
- развиты представления об электрохимической коагуляции наночастиц допированного  $\text{ZrO}_2$  при ЭФО на проводящие подложки;
- предложено использование барий-содержащих подложек при ЭФО покрытий на основе церата бария для восполнения потерь бария при спекании;

Установление закономерностей формирования плотных тонкослойных твердооксидных электролитов на плотных и пористых подложках при электрофоретическом осаждении, механизмов стабилизации суспензий нано- и микропорошков, влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала в

суспензиях микроразмерных частиц, развитие представлений об ЭФО на проводящие подложки по механизму электрохимической коагуляции представляет **теоретическую значимость** работы.

**Практическую значимость** работы составляет разработка технологий дезагрегирования суспензий с применением методов ультразвуковой обработки и центрифугирования, способов модификации поверхности непроводящих подложек для повышения эффективности ЭФО, разработка модификации формы противоэлектрода (конический противоэлектрод) для повышения однородности покрытия.

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка литературы. Материал изложен на 289 страницах и включает 22 таблицы, 165 рисунков и список цитируемой литературы из 332 наименований.

**Во введении** сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его актуальность, научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** на основе анализа литературы по состоянию исследований в области высокотемпературных электрохимических систем и ЭФО сложных оксидов сформулировано заключение об актуальности разработки технологии ЭФО слоев для твердооксидных электрохимических устройств.

**Вторая глава** посвящена описанию методов, используемых автором для синтеза, аттестации и исследования образцов, и для анализа полученных данных.

**В третьей главе** изучены закономерности стабилизации суспензий наночастиц, выявлено, что для суспензий наночастиц характерен эффект самостабилизации; изучена морфология покрытий, полученных электрофоретическим осаждением наносуспензий, предложен механизм электрохимической коагуляции при осаждении наночастиц на проводящие подложки и показано, что образование агрегатов наночастиц вблизи электрода в процессе электрохимической коагуляции обеспечивает формирование сплошного покрытия на пористых подложках с размером пор до 1 мкм. Предложена модификация формы противоэлектрода для получения более однородных по толщине покрытий.

**В четвертой главе** установлены закономерности дезагрегирования и стабилизации суспензий микрочастиц допированного  $Ba(Ce,Zr)O_3$ , показана возможность повышения устойчивости суспензий путем введения молекулярного йода для проведения ЭФО.

**В пятой главе** установлены закономерности формирования тонкослойного электролита на основе диоксида церия на несущих электродах методом ЭФО. Опробованы различные способы модификации поверхности непроводящих подложек для повышения эффективности ЭФО – нанесение проводящих слоев из платины и серебра, восстановительный отжиг композитной подложки NiO/оксид церия. Изучено влияние спекающих добавок  $Co_3O_4$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  на проводимость покрытий на основе оксида церия.

**В шестой главе** выявлены закономерности формирования барьерных покрытий на основе диоксида циркония, оксида висмута и церата бария на плотном электролите на основе диоксида церия. Показано, что покрытие на основе диоксида циркония, электрофоретически осажденное на плотную подложку из допированного диоксида церия, растрескивается при спекании. Установлено, что нанесение пористого проводящего подслоя из платины на поверхность подложки на основе диоксида церия способствует образованию плотного покрытия на основе диоксида циркония, в отличие от подслоя проводящего полимера (полипиррол), в случае которого покрытие отслаивается и растрескивается. Показано, что плотные подслои допированного церата бария могут быть получены на плотных подложках из диоксида церия с применением подслоев Pt или полипиррола. Разработан новый состав дисперсионной среды для приготовления суспензии порошка допированного оксида висмута и проведения ЭФО, содержащий изопропанол, полиэтиленмин и ацетилацетон, использование которого позволило избежать растрескивания покрытия при спекании.

**В седьмой главе** изучены особенности формирования тонкослойных покрытий из протонпроводящего электролита на основе церата бария на несущих электродах, обнаружено изменение катионного состава подложки и покрытия из-за диффузионного взаимодействия, предложено применение Ba-содержащей подложки для снижения потерь бария при спекании тонкослойного электролита. Установлены особенности

формирования плотного слоя электролита на основе церата бария с применением метода ЭФО на несущих пористых электродах из допированного никелата лантана.

Следует отметить, что все важнейшие результаты, полученные в диссертационном исследовании, и их интерпретация на момент опубликования были новыми и соответствовали мировому уровню, о чем свидетельствуют публикации автора в высокорейтинговых международных научных журналах.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией Калининой Е.Г. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Можно ли оценить влияние дзета-потенциала на плотность осажденного покрытия?
2. Влияет ли вязкость суспензии на процесс ЭФО и морфологию покрытия?
3. Какие электрохимические реакции протекают на электродах при электрохимической коагуляции в процессе осаждения покрытий из допированного манганита лантана?
4. В работе установлено, что избежать растрескивания при сушке ЭФО покрытий можно при увеличении их толщины ( $> 1$  мм) (с. 110). Далее, при описании результатов ЭФО слоя многодопированного  $\text{CeO}_2$  отмечается, что толщина осажденного слоя должна быть менее 2 мкм, чтобы избежать растрескивания при сушке (с. 149). Чем может быть обусловлено такое различие в поведении ЭФО покрытий при сушке?
5. В главе 3 показана эффективность использования конического противоэлектрода для повышения однородности ЭФО покрытия YSZ по толщине. Почему этот подход не применялся при нанесении других покрытий?
6. Чем обоснован выбор барьерного слоя из протонного электролита (допированный  $\text{BaCeO}_3$ ) для кислород-ионного электролита (допированный  $\text{CeO}_2$ )? В электрическом поле разный тип ионных носителей в слоях может приводить к образованию двойного электрического слоя и, соответственно, к снижению эффективности. Кроме того, на межфазной границе может образовываться вода, что приведет к отслоению покрытия.

7. В работе обсуждается электропроводность ЭФО покрытий, которую определяли методом импеданса с использованием многослойных ячеек. Определение проводимости конкретного слоя в данном случае является нетривиальной задачей и требует подробного описания геометрии ячеек, организации электродов, спектров импеданса и расшифровки спектров. Работа бы выиграла, если бы эти моменты были описаны и обсуждены.
8. Электропроводность ЭФО слоя многодопированного  $\text{CeO}_2$  примерно в 2.5 раза меньше электропроводности керамики такого же номинального состава, что, по мнению автора, может быть вызвано остаточной закрытой пористостью ЭФО слоя. Однако величины пористости тонкослойного и массивного образцов в работе не приведены. Разная электропроводность может быть также следствием различий в фактическом составе и микроструктуре ЭФО слоя и керамики.
9. В некоторых случаях энергия активации проводимости была определена по трем, и даже двум точкам на температурной зависимости (Рис. 6.16). Ошибка в таких случаях очень высока.
10. В работе приведена фотография образца YSZ, полученного электрофоретическим осаждением с применением плоского противоэлектрода, демонстрирующая неоднородный рельеф поверхности (Рис. 3.33). Для сравнения следовало представить изображения образцов, полученных при использовании конического противоэлектрода.

В работе имеются неудачные выражения, например, «образец компакта допированного самарием  $\text{CeO}_2$  электролита» (с. 195), «гидролиз катионов  $\text{Al}^{3+}$ » (с. 100), «сохраняемость пористой структуры коллектора» (с.179).

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата достаточно полно отражает содержание

диссертации. Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком, хорошо структурированы, каждый раздел резюмируется краткими выводами.

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 научная проблема в области физической химии, связанная с разработкой теоретических положений и практических решений в области создания тонкослойных электролитов для среднетемпературных электрохимических устройств методом электрофоретического осаждения.

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

Официальный оппонент,

Дунюшкина Лилия Адиевна,

доктор химических наук (02.00.05 Электрохимия),

ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

высокотемпературной электрохимии Уральского отделения

Российской академии наук, 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, стр. 20

Электронная почта: [dunushkina@ihte.ru](mailto:dunushkina@ihte.ru)

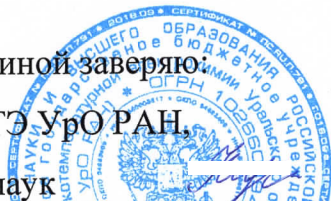
23.10.2024

Дунюшкина Лилия Адиевна

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН,

кандидат химических наук



Кодинцева Анна Олеговна