

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 диссертации. Тема диссертационной работы представляется безусловно актуальной. Работа лежит в области исследований и разработок твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые относятся к высокоэффективным устройствам электрохимической генерации электрической энергии. Среди современных направлений исследований в данной области выделяют поиск решений проблем создания среднетемпературных ТОТЭ, которые позволят уменьшить температуру эксплуатации с целью снижения деградации материалов при высоких температурах. Развитие тонкопленочных технологий представляется актуальным в данном аспекте, поскольку потенциально позволит снизить величину омических потерь в слое твердого электролита. Представленная диссертационная работа посвящена исследованиям формирования электролитных мембран ТОТЭ с применением перспективного метода электрофоретического осаждения (ЭФО) материалов твердого электролита, обладающих высокими транспортными характеристиками ионного переноса. Закономерности изменения свойств суспензий, электрофоретического осаждения и спекания тонкопленочных покрытий, формирования газоплотных электролитных мембран недостаточно представлены в современных публикациях, поэтому поставленные в работе задачи являются актуальными.

Обоснованность выбора методов исследования. В представленной работе был применен комплекс методов исследований порошков различной дисперсности, а также электрокинетических свойств суспензий. В частности, порошковые материалы были аттестованы с использованием методов рентгенофазового анализа, измерения удельной поверхности методом БЭТ, термоанализа, электронной микроскопии. Свойства суспензий были проанализированы с применением методов электроакустического измерения дзета-потенциала, измерения рН, анализа дисперсности и фракционного состава суспензий методом динамического рассеяния света. В качестве основного метода формирования электролитных мембран в работе был использован метод ЭФО, применение которого было тщательно проанализировано и развито в диссертации для различных дисперсных систем,

что внесло весомый вклад в понимание возникающих физико-химических закономерностей. Свойства спеченных электролитных мембран исследованы в работе методами электронной, оптической и атомно-силовой микроскопии, дилатометрического и рентгенофазового анализа, измерения газопроницаемости и электропроводности. Сочетание методов исследования позволило провести экспериментальную работу и последующий анализ результатов на современном методологическом уровне для решения поставленных задач работы.

Обоснованность и достоверность. Полученные в работе данные, без сомнения, являются достоверными, что подтверждается применением современного комплекса научного оборудования и различных методик физико-химических исследований. Результаты, сформулированные на их основе выводы и заключения, выдвинутые научные положения работы являются внутренне согласованными и соответствуют современному научно-техническому уровню развития и пониманию фундаментальных закономерностей дисперсных систем и свойств тонких пленок.

Научная новизна результатов.

По моему мнению, работа содержит новые научные результаты, среди которых можно отдельно выделить следующие:

- Выявлены закономерности процессов формирования покрытий и электролитных мембран на основе допированных диоксида циркония, диоксида церия, церата и церато-цирконата бария, а также оксида висмута.

- Показаны условия стабилизации суспензий наночастиц в неводной среде, морфологические особенности покрытий при ЭФО на плотных и пористых подложках, закономерности изменения дисперсного состава суспензий нано- и микроразмерных частиц.

- Проведено уточнение механизма ЭФО при внесении в суспензию модифицирующего зарядового агента – молекулярного йода, что позволило показать возникновение интересных нелинейных эффектов электрофореза и реализовать эффективное осаждение в суспензиях микроразмерных частиц перспективных протонпроводящих твердых электролитов.

- Показана возможность формирования газоплотных, в том числе, композитных электролитных мембран с участием процессов диффузионного перераспределения элементов пленки и подложки при высокотемпературном спекании.

- Показаны особенности свойств электропроводности электролитных мембран в объемном и тонкопленочном исполнении.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта, безусловна, представляется значительной и определяется следующим. Экспериментально подтвержден и обоснован механизм самостабилизации неводных суспензий наночастиц, полученных методом лазерного испарения-конденсации и электрического взрыва проволоки. Установлены новые фундаментальные закономерности изменения электрокинетических свойств суспензий микроразмерных частиц протонпроводящего электролита при внесении молекулярного йода, представлено уточнение механизма ЭФО на основании эффекта инверсии эффективного электрического заряда частиц в суспензиях под действием внешнего электрического поля. Показано проявление механизма электрохимической коагуляции при ЭФО наночастиц на плотную и пористую поверхность. Установлены особенности спекания твердого электролита на керметных подложках, а именно, показана определяющая роль диффузии бария из подложки NiO-BCS в слой электролита на основе SDC, в том числе, с участием добавок оксидов металлов, при образовании композитной плотной спеченной мембраны на основе фаз церата бария и диоксида церия. Практическая значимость работы заключается в показанных возможностях применения суспензий как слабоагрегированных наночастиц, так и микроразмерных частиц, для формирования газоплотных покрытий с использованием метода ЭФО на различных плотных и пористых подложках. Показано различие схем проведения ЭФО с использованием суспензий нано- и микроразмерных частиц, в частности, для суспензий наночастиц предложено проведение циклов ЭФО-спекание, тогда как для суспензий микрочастиц характерна возможность осуществления осаждения за один цикл для получения газоплотного покрытия. Важную технологическую роль, как показали результаты работы, играет подготовка суспензий с использованием ультразвуковой обработки, и в ряде случаев, центрифугирования. В работе предложены различные варианты создания проводимости поверхности непроводящих подложек, что позволило реализовать процесс осаждения покрытий. Продемонстрированы характеристики электропроводности изготовленных электролитных мембран, и, в частности, показано увеличение электрической проводимости электролитной мембраны на основе диоксида церия при нанесении на неё барьерного слоя допированного эрбием оксида висмута. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при дальнейшем развитии технологии ТОТЭ.

Наличие внутреннего единства в работе. 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** раскрыта актуальность темы диссертации, показаны цель и задачи работы, определены объекты и предмет исследований, обоснована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, выдвинуты положения, выносимые на защиту, представлена методология и методы исследования, обоснована достоверность полученных результатов.

В **главе 1** представлено современное состояние исследований в области развития ТОТЭ и свойств коллоидных систем. Проведен анализ работ по технологии электрофоретического осаждения покрытий в применении к формированию ячеек ТОТЭ.

Глава 2 посвящена описанию методов исследования, в частности, содержит описание основного применяемого метода электрофоретического осаждения покрытий твердого электролита. Представлено описание электроакустического метода измерения дзета-потенциала, анализа дисперсного состава суспензий, других методов исследования свойств применяемых материалов.

В **главе 3** показаны свойства стабильности и дезагрегирования неводных суспензий наночастиц $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (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 допированного иттрием диоксида циркония (YSZ), полученных методом лазерного испарения-конденсации, наночастиц Al_2O_3 , полученных методом электрического взрыва проволоки. Для суспензий наночастиц было обосновано возникновение эффекта самостабилизации и самопроизвольного формирования высокого значения дзета-потенциала. Приведены исследования по изменению дисперсного состава суспензий наночастиц в зависимости от длительности ультразвуковой обработки (УЗО), а также при центрифугировании. Автором показаны закономерности изменения дзета-потенциала с увеличением концентрации наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ в суспензии за счет проявления межчастичного взаимодействия между наночастицами в суспензии при перекрывании двойных электрических слоев. Раскрыт механизм ЭФО оксидных наночастиц с присутствием металлической компоненты, приводящий к появлению пузырьков в покрытиях. В работе показаны особенности осаждения наночастиц на плотных и пористых подложках, установлено проявление механизма электрохимической коагуляции. Проанализировано влияние формы противоиэлектрода на морфологические особенности осаждения объемных материалов в краевой зоне электрода при ЭФО.

В **главе 4** представлены результаты исследований электрокинетических свойств и дезагрегирования суспензий микроразмерных частиц допированных $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ и CeO_2 , полученных методом горения из растворов, в частности, показано, что суспензии имеют

агрегативную устойчивость и низкий дзета-потенциал. Установлены затруднения при формировании сплошных покрытий при ЭФО, а также случаи полного отсутствия осаждения исходных суспензий микроразмерных частиц BCSCuO, BCZYbO и BCGCuO. Автору в работе удалось решить проблему формирования покрытий за счет внесения в суспензии молекулярного йода в качестве зарядового агента и установить важные уточнения реализуемого процесса ЭФО. Показан эффект инверсии знака дзета-потенциала при увеличении концентрации йода в суспензии, а также обнаружено влияние внешнего электрического поля на эффективный электрический заряд частиц.

В главе 5 автором представлены результаты исследований проблем формирования плотных тонкопленочных покрытий твердого электролита на несущих электродных подложках. В частности, представлены особенности формирования и спекания многодопированного электролита $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, полученного с применением суспензии наночастиц на электродных подложках никелата лантана, а также показано применение циклов осаждение-спекание для получения газоплотных покрытий на пористой поверхности подложек. Автор исследовал различные подходы к формированию и спеканию покрытий на основе микроразмерных частиц SDC на керметных анодных пористых непроводящих подложках NiO-SDC с вариантами создания электрической проводимости поверхности подложек. Показана возможность прямого ЭФО электролитного материала SDC с добавками оксидов Co_3O_4 , TiO_2 и Al_2O_3 для формирования однослойной электролитной мембраны на пористом аноде NiO-BCS с образованием газоплотного композитного слоя на основе фаз SDC и BCS за счет диффузии бария из подложки при спекании. Результаты экспериментов выявили характерные особенности образования вторичных фаз, а также показано влияние образовавшегося состава композитного покрытия на характер ионного переноса и энергию активации проводимости.

В главе 6 приведены результаты экспериментов по формированию барьерных электролитных слоев YSZ, BCSCuO и EDB на плотных несущих подложках SDC для решения проблемы возникновения электронной проводимости в электролитных мембранах на основе CeO_2 в восстановительных условиях. В качестве базового метода создания электрической проводимости подложек SDC в условиях ЭФО автором была предложена модификация синтеза пленки проводящего полимера - полипиррола (PPy) на поверхности плотной подложки SDC. Рассмотрен также альтернативный вариант создания электрической проводимости за счет нанесения слоя мелкодисперсной платины на поверхности непроводящих несущих подложек SDC. Показаны проблемы формирования барьерных покрытий YSZ на подложках SDC.

Автором исследованы особенности формирования и свойства перспективного материала барьерного слоя BCSCuO на подложке SDC в вариантах его различного расположения – с анодной стороны и с обеих сторон подложки SDC, показаны и проанализированы особенности электропроводности полученных электролитных мембран.

Автором впервые были получены и исследованы закономерности ЭФО барьерного слоя допированного эрбием оксида висмута EDB на поверхности несущих подложек SDC. Продемонстрировано получение плотной структуры покрытия, прочно сцепленного с подложкой SDC. Показано увеличение ионной проводимости двухслойной электролитной мембраны SDC/EDB в сравнении с электролитом SDC.

В **главе 7** рассмотрены закономерности формирования электролитных мембран BCGCuO на несущих катодных подложках, а также электролита BCSCuO/SDC на несущей анодной подложке NiO-BCSCuO. Автором выявлена основная сложность спекания Ва-содержащих покрытий, обусловленной его испарением и процессом диффузии. Показано влияние толщины покрытия, состава подложки на дефицитность бария, спекаемость и электрические свойства покрытий на катодных подложках. Автором исследовано формирование двухслойного электролитного покрытия BCSCuO/SDC методом прямого ЭФО на пористых несущих анодных подложках NiO-BCSCuO, в результате показано образование плотной композитной электролитной мембраны BCS-SDC на основе фаз церата бария и диоксида церия, приведены данные по основному фазовому составу, а также по содержанию вторичных фаз.

Каждая из глав сопровождается выводами, которые затем обобщены в **заключении**. Все главы в диссертационной работе логично связаны между собой выбором объекта и предмета исследований, тем самым, обеспечивая внутреннее единство диссертации. Сформулированное заключение соответствует поставленной цели работы. Работа содержит рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Автореферат. Основное содержание диссертационной работы и ее выводы полностью отражены в автореферате.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены 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, доложены и обсуждены на многочисленных российских и международных конференциях, отражены в тезисах и материалах российских и международных конференций.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в следующих 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.

Оформление диссертации и автореферата. Текст диссертации и автореферат хорошо оформлены, написаны профессиональным языком с применением необходимой терминологии.

По работе возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Как рассчитывалась теоретическая плотность нанопорошков, полученных лазерным испарением?
2. Какова разница между результатами химического и фазового анализа порошков, полученных твердофазным синтезом и последующим лазерным испарением?
3. При анализе нанопорошка CSSBO методами ТГ и ДСК (рис. 3.2) используются результаты масспектрометрии и ТГ, однако на кривой ДСК наблюдается тепловыделение в атмосфере аргона. Чем оно обусловлено?
4. Требуется пояснения методика сушки покрытий в эксикаторе с «небольшим количеством» изопропилового спирта.
5. Отсутствие кривых распределения по размерам в суспензиях BCSCuO и BCGCuO (стр. 124) затрудняет анализ влияния УЗО и центрифугирования.
6. В разделе 3.1, исходя из величин удельной поверхности и кривых распределения по размерам частиц, их средний диаметр составляет 7-18 нм. Что имеется в виду на стр. 78, когда говорится о размере «индивидуальных» частиц в пределах 60-100 нм?
7. Какие порошки (нано или микроразмерные), с точки зрения технологичности и стоимости, являются более перспективными при синтезе электролитных мембран для ТОТЭ?
8. Является ли агрегативная устойчивость суспензии для ЭФО одним из важнейших свойств в процессе получения пленок?
9. Что является наиболее значимым при выборе метода синтеза порошков для ЭФО? Какому методу следует отдать предпочтение?

Замечания, безусловно, не имеют принципиального характера и 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:

Шевченко Владимир Григорьевич

доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия), старший научный сотрудник,

Главный научный сотрудник лаборатории физико-химии дисперсных систем,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, г. Екатеринбург, ул.

Первомайская, д. 91.

Тел.: +7 (343) 227-13-45 доб. 1201

Электронная почта: shevchenko@ihim.uran.ru

18.10.2024 г.

Шевченко Владимир Григорьевич

Подпись Шевченко Владимира Григорьевича заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН



Липина Ольга Андреевна

печать

