

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию **Дуношкиной Лилии Адиевны** «Химическое осаждение и свойства пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего 311 библиографических ссылок, содержит 131 рисунок и 10 таблиц. Работа изложена на 302 страницах машинописного текста.

Актуальность темы работы. Рост потребления электроэнергии в мире, перспектива истощения природных топливных ресурсов, обострение экологических проблем стимулируют развитие альтернативных видов энергетики, в том числе электрохимической. С этой точки зрения, исследования в области разработки и коммерциализации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), напрямую преобразующих химическую энергию топлива в электрическую, обладают несомненной актуальностью. Применение пленочных электролитов представляет эффективный способ снижения рабочей температуры ТОТЭ, способствует уменьшению стоимости произведенного киловатта электроэнергии и увеличению ресурса топливных элементов. В этой связи, разработка технологически простых и экономичных способов получения пленочных электролитов, бесспорно, является востребованной. Особую перспективу имеет метод осаждения функциональных пленок из растворов с последующей термообработкой химических слоев на воздухе. В качестве объектов исследования интересны уже зарекомендовавшие себя в качестве твердооксидных электролитов цирконаты кальция и стронция, допированные иттрием. Однако для успешной реализации химического способа синтеза пленок на их основе необходимо решить ряд важнейших задач, связанных с выявлением физико-химических закономерностей формирования пленок на подложке и установлением механизма их роста. Необходимо исследовать состав и микроструктуру осаждаемых слоев, изучить роль и влияние материала подложки, а также транспортные и эксплуатационные свойства синтезированных материалов. Диссертация является составной частью работ, традиционно выполняемых в ИВТЭ УрО РАН по твердооксидным топливным элементам.

Методы исследования. В работе применены современные методы аттестации и исследования образцов, с использованием современных приборов, изготовленных известными производителями научного оборудования. Выбор методов исследования является обоснованным и соответствует мировому уровню. Для фазового и структурного анализа образцов применялся метод дифракции рентгеновских лучей; для исследования микроструктуры и элементного состава – методы сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии; для изучения механических свойств пленочных образцов и оценки их толщины – наноиндентирование; для изучения термических свойств – термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия; для определения вязкости растворов – вибрационный метод вискозиметрии. Для изучения транспортных свойств применялись постоянно-токовые методы – четырехзондовый на постоянном токе, блокирующих электродов Хебба-Вагнера (для измерения электронной проводимости) – и переменного-токовый метод электрохимического импеданса. Числа переноса ионов и электронов определяли при помощи измерения напряжения разомкнутой цепи газовых концентрационных ячеек.

Основные положения научной новизны диссертационной работы.

Представленная работа содержит ряд новых научных положений и выводов. Диссертантом выполнено большое экспериментальное исследование, включающее, получение, анализ полученных данных, сопоставление их с литературными, а также разработку новых методов исследования. Основные положения научной новизны работы, по мнению оппонента, состоят в следующем:

- установлен ряд закономерностей роста и формирования микроструктуры пленок допированных иттрием цирконатов кальция и стронция при химическом осаждении на подложки различной природы;
- обнаружен эффект влияния монокристаллической подложки на основе диоксида циркония на микроструктуру пленки цирконата кальция;
- найдены оптимальные по числу операций условия получения относительно газоплотных пленок цирконатов на пористых подложках;
- предложен новый метод определения толщин пленок на основе глубины indentирования от приложенной нагрузки;

- разработан новый способ измерения сопротивления пленок твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция, нанесенных на ионопроводящие подложки, с помощью метода электрохимического импеданса;
- установлена корреляция между кристаллографической ориентацией подложек, микроструктурой и проводимостью пленок на основе цирконата кальция;
- предложена модель распределения и переноса вакансий кислорода в титанатах щелочноземельных металлов с частичным замещением в них титана на трехвалентное железо, объясняющая корреляцию между ионной проводимостью и концентрацией допанта в них;
- показано, что электрохимический перенос кислорода через мембрану лимитируется скоростью амбиполярной диффузии при малых градиентах парциального давления кислорода и поверхностным обменом с газовой фазой при его больших градиентах;
- установлено, что взаимодействие нанесенных пленок с подложкой влечет снижение в них энергии активации ионной проводимости по сравнению с массивными образцами;
- сделан вывод, что для уменьшения поляризационных потерь на несущем электроде следует использовать двухслойную конструкцию электрода.

Практическая значимость работы. заключается в возможности использования полученных результатов по вариации микроструктуры химически осажденных, допированных иттрием пленок цирконатов кальция и стронция, для создания пленочных мембран топливных элементов с требуемыми свойствами. В диссертации предложено несколько модификаций процесса химического осаждения пленок цирконатов кальция и стронция из растворов, обеспечивающих получение газоплотных слоев на пористых подложках, а также метод их диффузионного легирования. Важными для практики являются также сформулированные в диссертации рекомендации по морфологии несущего электрода, способствующей уменьшению поляризационных потерь в топливном элементе. Практический интерес представляют также предложенные диссертантом новые методики измерения толщин пленок и сопротивления слоя твердооксидного

электролита с использованием метода электрохимического импеданса. Полученные результаты в целом могут быть использованы при изготовлении ТОТЭ с пленочным электролитом.

Достоверность и обоснованность полученных результатов. Применение в работе комплекса современных взаимодополняющих друг друга физико-химических методов исследования, а также внутренняя непротиворечивость полученных результатов и их относительная согласованность с литературными данными обеспечивают высокую достоверность полученных результатов и их соответствие мировому уровню. Исследование характеризуется внутренним единством, сформулированные выводы в целом отвечают поставленным задачам, а защищаемые положения вполне обоснованы. Содержание автореферата в полной мере отражает суть диссертации.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационного исследования изложены и опубликованы в 20 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также доложены на многочисленных профильных Международных и Всероссийских конференциях. Содержание и качество опубликованных автором работ соответствует содержанию диссертации и заявленной специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Замечания и вопросы, возникшие в процессе изучения рецензируемой диссертационной работы:

1. Сформулированные в работе выводы излишне пространны и содержат много частных результатов?
2. Формулировка первого пункта выводов (“Разработаны научные основы получения плотных пленок ...”) является довольно оптимистичной, так как в работе фактически был выявлен только ряд основных закономерностей при реализации так называемого растворного метода синтеза, знание которых еще не позволяет говорить о создании его научных основ.
3. По мнению оппонента, вывод в главе 3 о том, что синтез пленок цирконатов кальция и стронция идет по островковому механизму Вольмера (Фольмера)-Вебера не является достаточно убедительным из-за отсутствия комплексных данных по кинетике процесса формирования твердой фазы.

4. В работе при описании синтеза пленок допированных цирконатов кальция и стронция практически ничего не говорится о методике подготовке подложек. Контролировались ли их шероховатость и смачивающая способность, если контролировались, то как?
5. Каков возможный механизм обеспечения электронейтральности в синтезированных материалах несущих электродов на основе титанатов щелочноземельных металлов, учитывая замещение в их структуре четырехвалентного титана на трехвалентное железо?
6. В работе максимум ионной проводимости титанатов щелочноземельных металлов объясняется оптимальным соотношением числа вакансий кислорода и его подвижных ионов при определенном содержании в структуре железа ($x = 0.2$). Хотелось бы получить пояснения: в чем заключается эта взаимосвязь?
7. На большинстве приведенных в работе рентгенограмм отсутствует идентификация рефлексов (рис. 3.8, 3.10, 3.27, 5.5, 5.19, 6.3), что затрудняет их понимание и расшифровку. В тексте диссертации встречаются пропуски в нумерации формул (стр. 160, 168, 216, 217), имеется погрешность в распечатке страницы 285.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку выполненной работы и не снижают ее научной ценности. Работа представляет законченное исследование, которое вносит существенный вклад в электрохимию в части создания электрохимических устройств и преобразователей энергии с пленочным электролитом. По объему, актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертация Л.А. Дунюшкиной «Химическое осаждение и свойства пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, соответствует специальности 02.00.05 – Электрохимия, отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 как научно-квалификационная работа, в которой представлены теоретические положения и экспериментальные результаты, совокупность которых можно

квалифицировать как научное достижение в области получения и исследования пленок твердооксидных электролитов. Автор диссертации Дунюшкина Лилия Адиевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Официальный оппонент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доктор химических наук, профессор



Марков Вячеслав Филиппович

Почтовый адрес:

620002 Екатеринбург, ул. Мира 19.

УрФУ, ХТИ. Тел. (343)3759318,

e-mail: v.f.markov@urfu.ru

Подпись д.х.н., проф. Маркова В.Ф. заверяю:

Ученый секретарь ФГАОУ ВО

В.А. Морозова

26.11.2017 г.

