

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Л.А.Дунюшкиной
«Химическое осаждение и свойства пленочных твердооксидных электролитов
на основе цирконатов кальция и стронция»,
представленной на соискание ученой степени доктора
химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Работа Л.А.Дунюшкиной посвящена изучению возможности получения топливного элемента с плёночными электролитом на несущем контакте на базе ферротитаната кальция и стронция. Создание и оптимизация топливных элементов, безусловно, является одной из наиболее актуальных задач современности на фоне постепенного истощения энергетических ресурсов планеты. Плёночные элементы, наряду с повышенной эффективностью из-за меньшего внутреннего сопротивления имеют большие перспективы в смысле миниатюризации для использования в портативных устройствах. Рассмотренные в работе аспекты создания таких элементов - взаимная диффузия компонентов при синтезе, связь микроструктуры плёнок с эксплуатационными характеристиками, достижение газоплотного состояния и пр. выходят за рамки исследования конкретных материалов и представляют общий интерес для технологии плёночных топливных элементов. Таким образом, актуальность темы работы Л.А.Дунюшкиной не вызывает сомнений.

В качестве основного результата работы я бы выделил получение прототипа топливного элемента с удовлетворительными характеристиками. Для этого пришлось решить ряд конкретных задач, связанных с выбором подходящих материалов, характером их взаимодействия друг с другом и методов их сопряжения. К успехам работы я бы отнёс метод получения тонких плёнок с использованием дисперсного твёрдого порошка-прекурсора. То обстоятельство, что такая плёнка получается за меньшее число циклов погружения и формируется при более низкой температуре указывает, на мой взгляд, на протекающие в ней механохимические процессы. Предложен остроумный способ модифицирования плёнки электролита за счёт диффузии примесей из несущего электрода. Изучена дефектная структура одного из возможных электродных материалов – ферротитаната кальция или стронция и определена оптимальная стехиометрия этого материала. Изучена кинетика работы элемента и определена природа кинетических затруднений, ограничивающих его эффективность. Это поляризационные потери из-за затруднений растворения кислорода на границе электрод/газ. Предложен вполне разумный выход – создание распределённой границы за счёт дополнительного пористого слоя.

Вышесказанное позволяет заключить, что работа Л.А.Дунюшкиной содержит важные практические и фундаментальные результаты.

Описание экспериментальной процедуры и согласованность полученных экспериментальных данных не оставляют сомнений в достоверности экспериментальных результатов.

В то же время ряд положений работы вызывает вопросы и возражения.

1. Интерпретация влияния ориентации монокристаллической подложки на микроструктуру плёнки и её свойства основана на размерных соотношениях межатомных расстояний на поверхности разных граней и размерами атомов, входящих в состав прекурсора. Представляется, что этот фактор не может играть главной роли, поскольку размер кластера прекурсора в растворе имеет значительно больший масштаб. Представляется, что дело может быть в различном ретикулярном заряде на плоскости, граничащей с раствором. Известно, что в диэлектрических материалах возможно накопление значительных зарядов на плоскостях, в которых сосредоточены атомы одного сорта. Кроме того, плёнки не имеют выраженной текстуры, которая была бы неизбежна в случае важности ориентационных соотношений кластера прекурсора и поверхности кристалла.

2. Вызывает сомнение заявление о влиянии ориентации монокристаллической подложки на твёрдость плёнки цирконата кальция. Как следует из Таблицы 3.2, твёрдость плёнок на всех гранях в пределах точности совпадает.

3. При измерении парциальных проводимостей наблюдается странный эффект – есть область давлений кислорода, внутри которой увеличение давления вызывает рост ионной проводимости. Это странно для вакансионного механизма проводимости в исследованных материалах.

4. Вызывает сомнение предложенное объяснение максимума на концентрационной зависимости проводимости ферротитаната кальция. По сути дела, он трактуется как перколяционный переход. Однако, точка такого перехода далека от известных порогов протекания в задаче узлов с взаимодействием в первой координационной сфере. Дело не исправляет предположение о том, что протекание может иметь ориентированный характер. Представляется необходимым учитывать взаимодействие в более дальних координационных сферах. Например, при предположении взаимодействия во второй координационной сфере можно получить удовлетворительное согласие с порогом протекания в задаче узлов на квадратной решётке.

5. Работа не свободна от недостатков изложения и оформления. Так многие фотографии со сканирующего микроскопа, призванные проиллюстрировать размерные

эффекты, например, размер зёрен, полученных в разных условиях, имеют разный масштаб, что сильно затрудняет их сравнение. Встречаются опечатки, правда, не имеющие принципиального характера.

Несмотря на наличие замечаний и возражений, считаю, что диссертационная работа Л.А.Дунюшкиной представляет собой законченное исследование по актуальной теме и выполнено на высоком научном уровне. Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, свидетельствующее о большом вкладе соискателя в науку и практику решения проблемы эффективных электрохимических источников энергии. Основные результаты опубликованы в научных журналах из списка ВАК (20 публикации), доложены на многих российских и международных конференциях. Практическую важность работы подтверждает наличие патента и заявки, полученных в процессе выполнения одной. Автореферат отражает суть и содержание диссертации. По актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы и научной значимости результатов диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к докторским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории
нанокомпозитных мультиферроиков
Института физики металлов УрО РАН,
доктор физико-математических наук

Титов Александр Натанович

Почтовый адрес:
620108 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18
(3432)2516343
antitov@mail.ru

Подпись Титова А.Н. заверяю:

И.О. Ученого секретаря
Института физики металлов УрО РАН

4.12.2017



Арапова И.Ю.