

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу КУИМОВА ВЛАДИМИРА МИХАЙЛОВИЧА на тему «Гетеросистема "плёночный электролит $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / композитный электрод": взаимодействие и свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Актуальность избранной темы

Диссертационная работа Куимова В.М. посвящена получению тонких пленок электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущих композитных электродах, выявлению возможного взаимодействия электролита с электродом в процессе изготовления пленки, изучению влияния диффузионного типа взаимодействия на электропроводность пленки и на характеристики топливных ячеек, сконструированных на основе данных систем.

Разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с пленочным электролитом является одним из подходов к решению практических задач, направленных на разработку экологичных и эффективных способов производства электроэнергии. Использование пленочных электролитов в конструкциях ТОТЭ имеет ряд практических преимуществ, однако создание пленки на несущем электроде сопряжено с рядом трудностей. В частности, при использовании относительно доступных растворных методов получения пленок, предполагающих последующую термическую обработку при довольно высоких температурах, возникает проблема взаимодействия электролита с несущим электродом. Даже если отсутствует химическое взаимодействие, диффузия компонентов электрода в электролит может значительно менять электрические характеристики пленки; характеристики будут зависеть от целого ряда факторов: от химической природы материалов электрода и электролита, от толщины полученной пленки, от верхней температуры синтеза пленки, от времени термообработки. Формирующиеся свойства пленочного электролита будут, в свою очередь, определять работу топливной ячейки. Именно изучению данных вопросов посвящена работа Куимова В.М. на примере исследования гетеросистем «допированный цирконат кальция / композитный электрод». Таким образом, цели и задачи работы актуальны и имеют важное научное и практическое значение.

Тот факт, что работа была выполнена при поддержке нескольких грантов РФФИ и научного проекта молодых ученых и аспирантов РАН, также подтверждает высокую научную значимость тематики исследования.

Обоснованность выбора методов исследования

В работе был использован широкий спектр современных экспериментальных методов, выбор которых обоснован и соответствует решаемым задачам. Для аттестации фазового состава и морфологии, как материалов электродов, так и полученных на подложках пленок электролита, был использован комплекс методов: рентгенофазовый

анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия. Функциональные свойства материалов электродов были изучены методом дилатометрического анализа и четырехзондовым методом измерения электропроводности. Пленки электролита были получены с использованием метода химического осаждения из растворов солей, а также модифицированного метода, где, помимо растворов, были использованы суспензии. Режим синтеза пленок подбирался на основе результатов термического анализа. Для измерения электропроводности пленок был использован метод импедансной спектроскопии. Отдельной, непростой в техническом исполнении задачей работы было конструирование топливных ячеек на основе одной из систем и изучение их электрохимических характеристик методом импеданса и путем измерения вольтамперных зависимостей.

Достоверность полученных данных

Высокий экспериментальный уровень работы, использование взаимодополняющих методов исследования, выполнение экспериментов на современном высокоточном оборудовании, а также интерпретация результатов с опорой на общепринятые научные представления и концепции определяют достоверность полученных данных.

Научная новизна результатов

Работа характеризуется несомненной новизной. Системы с допированным цирконатом кальция в виде пленочного электролита, полученного методом химического осаждения на несущих композитных электродах, содержащих Fe, Cu, Ni, Pd, изучены впервые, впервые исследована возможность химического и диффузионного взаимодействия материала несущего электрода с пленкой электролита, показано влияние такого взаимодействия на электрические свойства пленок. Впервые получены электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ различной толщины на несущем аноде $\text{Ni-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

Обоснованность физических моделей и математического аппарата

Используемые в работе физические модели и математический аппарат являются общепринятыми, их применение обосновывается автором с опорой на литературные данные. Так, при интерпретации результатов импедансной спектроскопии, полученных при исследовании электрических свойств пленок, автор объясняет перекрытие на годографах откликов от объема и границ зерен на основе сравнения блочно-слоевых моделей поликристаллов с большим и малым зерном. Для разделения вкладов межзеренного и объемного сопротивления мелкозернистых пленок был использован метод распределения времен релаксации. Стандартные подходы правомерно были использованы и для расчета ряда других параметров и величин в работе, например, для расчета чисел переноса с учетом поляризации электродов, для оценки поляризационных потерь на аноде и т.д.

Обоснованность и достоверность научных положений работы, выводов и заключений автора сомнений не вызывают, поскольку проведено системное многоэтапное исследование: детально изучены физико-химические свойства электродных материалов; получены и аттестованы пленки электролита на композитных электродах; изучено возможное взаимодействие в гетеросистемах и проанализировано их влияние на свойства; обоснован выбор наиболее перспективных систем, на основе одной из которых сконструированы топливные ячейки, измерены и проанализированы их электрохимические характеристики.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта очевидна и заключается в следующем. В ходе исследования ряда электродных материалов с пленочным электролитом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ определены две наиболее перспективные гетеросистемы " $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ " и " $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ni}-\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ". Выявлено значимое влияние процесса диффузии компонентов электрода на свойства пленочного электролита. Такое взаимодействие, как обнаружено в работе, в зависимости от типа электродного материала может иметь как положительное влияние на электропроводность электролита, например, понижая энергию активации зернограницной составляющей, так и отрицательное, понижая число переноса ионов. В работе также показана принципиальная возможность применения пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущем аноде $\text{Ni}-\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ для создания топливной ячейки; выявлено, что проблемы низких мощностных характеристик топливных ячеек связаны с поляризационными потерями на аноде, что открывает пути для дальнейшей оптимизации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательской деятельности организаций, занимающихся разработкой топливных элементов на основе пленочных сложнооксидных электролитов.

Наличие внутреннего единства в работе

Диссертационная работа Куимова В.М. имеет логичную внутреннюю структуру. Материал представлен в шести главах, которые раскрывают современное состояние проблемы использования пленочных электролитов на основе цирконатов ЦЗМ в ТОТЭ, обоснование постановки цели работы и последовательные этапы ее достижения. В содержательной части диссертации (главы 3–6) сначала приводится информация по исследованию физико-химических свойств несущих электродов и обосновывается выбор электродных материалов, подходящих для дальнейших исследований. Затем представлены результаты изучения микроструктуры и состава пленок, полученных на различных подложках, изучена электропроводность пленок, химически не взаимодействующих с подложкой. В заключительной части работы на основе наиболее перспективной гетеросистемы " $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ni}-\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ " сконструированы топливные ячейки и измерены их электрохимические характеристики. В конце каждой главы автор приводит

выводы, кратко резюмирующие ее содержание, которые очень облегчают восприятие материала и являются достоинством работы.

Результаты проведенных исследований сформулированы в виде пяти довольно объемных выводов, которые экспериментально обоснованы и соответствуют поставленной цели работы.

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

Апробация работы. Результаты диссертационной работы Куимова В.М. были представлены научной общественности на конференциях всероссийского и международного уровня и опубликованы в 22 тезисах докладов. Куимовым В.М. в соавторстве с другими исследователями опубликовано 9 статей по тематике работы в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ. На способ получения пленочного электролита получен патент.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в следующих пунктах:

п.1. Транспортные свойства ионных систем – пленочного сложнооксидного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущих электродах.

п.4. Оптимизация композитных электродных материалов и пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ для возможности их использования при создании устройств электрохимической генерации энергии.

п.8. Исследование и моделирование топливных ячеек на основе пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущем аноде $\text{Ni-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$.

Оформление диссертации и автореферата

Диссертационная работа и автореферат аккуратно оформлены. Материал хорошо иллюстрирован, изложен грамотным русским языком с корректным использованием научной терминологии.

По тексту работы возникли небольшие **замечания**:

1. В работе установлено, что пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученные на подложке композита NiO-CZS при 1000°C , содержат никель. Автор указывает, что «с увеличением толщины пленки концентрация никеля в приповерхностном слое уменьшается» (стр. 102). Однако приведенные экспериментальные данные этому противоречат: «...на поверхности пленок толщиной 2 и 4 мкм, синтезированных при более высокой температуре – 1000°C ..., был обнаружен никель в количестве 0.6 и 1.5 ат.% соответственно» (стр. 98). Вероятно, имеет место опечатка.

2. В тексте на рис. 115 и в таблице 6.1.1 в записи конфигураций топливных ячеек состав несущего анода указан неверно – Ni-CZY вместо Ni-CZS .

3. На стр. 128 автор пишет: «показано, что числа переноса зависят от толщины пленки». Корректнее было бы указать, что утверждение справедливо для пленок, полученных в одинаковых температурных режимах (на 1000°C), поскольку в общем случае содержание никеля в пленке, влияющее на числа переноса ионов, определяется не только толщиной пленки, но и температурой ее получения.

По содержательной части работы возникли следующие *вопросы*:

1. Чем может объясняться малая величина открытой пористости, полученная для композитной керамики CuO–CZS, 5% против 23–28% для других изученных образцов (табл. 3.1.1., стр. 62)? Оказывает ли влияние на пористость композитов дисперсность исходных порошков, используемых для их приготовления (например, для системы NiO–CZS использованы порошки одинаковой дисперсности, а для CuO–CZS размеры частиц порошков CuO и $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на порядок отличаются)? В работе приводятся данные гранулометрического анализа, но вопрос влияния дисперсности не обсуждается.

2. При изучении фазового состава композитного электрода, содержащего никель, восстановление NiO до Ni проводили в водороде в условиях 900°C, 4 часа (стр. 70). При измерении электрических характеристик пленки электролита на композите Ni–CZS восстановление проводили при 700°C в смеси Ar/H₂, 2 часа (стр.111). Для измерения электрохимических характеристик топливных ячеек восстановление осуществляли при 800°C по более сложной схеме изменения концентрации водорода с общей выдержкой более суток (стр. 115–116). Чем обусловлен выбор условий восстановления в каждом из указанных случаев? Принимая во внимание тот факт, что «восстановление NiO стимулирует диффузионные процессы» (стр. 113) и дополнительно увеличивает концентрацию никеля в пленке электролита, возможно ли проводить восстановление при более низкой температуре, чтобы минимизировать данный эффект?

3. Топливные ячейки с пленочным электролитом $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущем аноде Ni–CZS демонстрируют достаточно низкие мощностные характеристики, что автор обоснованно объясняет поляризационными потерями на аноде и предлагает преодолевать путем уменьшения толщины анода и улучшения его микроструктуры (стр. 124). Чем определялся выбор толщины несущего анода в работе (1.6 мм в обеих исследованных ячейках)? Насколько возможно уменьшить его толщину без потери требуемой механической прочности? Какие подходы могут быть предложены для оптимизации микроструктуры используемого электрода Ni–CZS?

Указанные замечания и вопросы не носят принципиального характера и не снижают научной ценности проведенного диссертантом исследования.

Диссертационная работа Куимова Владимира Михайловича удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. и № 335 от 21 апреля 2016 г. Она представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии научная задача: установлено влияние диффузионного взаимодействия между пленочным электролитом и материалом электрода в гетеросистемах "CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}/несущий электрод" на транспортные свойства электролита и характеристики топливных ячеек, сконструированных на основе этих систем.

Считаю, что автор диссертации, Куимов Владимир Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
доцент кафедры физической и неорганической химии
Института естественных наук и математики
Уральского Федерального университета
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
кандидат химических наук, доцент

Кочетова Надежда Александровна

12.02.2019

Почтовый адрес:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Телефон: +7 (343) 251-79-27
E-mail: Nadezhda.Kochetova@urfu.ru

