



Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ
Уральского отделения
Российской академии наук
(ИЭФ УрО РАН)

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
Тел. (343) 267-87-96 Факс (343) 267-87-94
ОКПО 04839716 ОГРН 1026604936929
ИНН/КПП 6660007557/667101001

26.02.2020 № 16346-1256-39

на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора
Института электрофизики
УрО РАН, д.ф.-м.н.



Г.Ш. Болтачев

« 2 » марта 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
ХАЛИУЛЛИНОЙ АДЕЛИ ШАМИЛЬЕВНЫ
«ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КЕРАМИЧЕСКИХ И
ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ СТРОНЦИЯ И
КАЛЬЦИЯ»

представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.05 – «Электрохимия»

Диссертационная работа Халиуллиной Адели Шамильевны посвящена разработке способов модификации химического растворного осаждения пленок и установлению особенностей переноса заряда в пленочных и керамических протонных электролитах на основе цирконатов стронция и кальция.

Актуальность темы диссертационной работы

Получение электроэнергии с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является эффективным и экологически чистым способом ее производства. Высокие рабочие температуры ТОТЭ (800-1000 °С), которые необходимы для достижения приемлемого уровня проводимости электролита и, следовательно, высоких мощностных характеристик данных устройств, создают ряд сложных технологических проблем. Понизить рабочие температуры до 500-700 °С можно за счет снижения омических потерь. Для этого необходимо использовать электролит с более высокой проводимостью или электролит с малой толщиной (пленочный электролит).

Высокотемпературные протонные проводники обладают достаточно высокой ионной проводимостью в среднетемпературном диапазоне (400-600 °С) за счет высокой подвижности протонных носителей заряда и поэтому являются перспективными электролитами для ТОТЭ. Оксиды на основе цирконатов стронция и кальция являются типичными представителями класса высокотемпературных протонных электролитов.

Увеличению концентрации кислородных вакансий, необходимых для протонной проводимости, способствует введение акцепторной примеси и создание катионной нестехиометрии. Однако влияние катионной нестехиометрии, распределения допанта в кристаллической решетке твердооксидного электролита, а также межзеренных границ на проводимость цирконатов стронция и кальция до настоящего времени изучено недостаточно. Важной задачей также является исследование физико-химических свойств электролитов в пленочном состоянии, так как они в значительной степени подвержены влиянию взаимодействия с подложкой – несущим электродом, морфологии, способа получения пленки и т.д.

Перспективным методом получения твердооксидных электролитов является химический растворный метод, позволяющий получать пленки различного состава и морфологии при сравнительно невысоких температурах (~1000 °С). Однако получение слоя электролита требуемой толщины и газоплотности путем многократного нанесения раствора с последующим спеканием является временнозатратным. В связи с этим, актуальной задачей является разработка модификаций химического растворного метода получения пленок, направленных на сокращение числа циклов «нанесение раствора - синтез».

Таким образом, цели и задачи диссертационного исследования, несомненно, актуальны.

Структура и основное содержание диссертации

Диссертационная работа Халиуллиной Адели Шамильевны состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертация изложена на 139 страницах, включая 78 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 170 наименований.

Введение соответствует всем предъявляемым требованиям к диссертационной работе: обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, показаны научная новизна и теоретическая значимость работы, отображена практическая значимость работы, приведена методология и методы исследования, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных данных, отображен личный вклад соискателя. Также представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях, описана структура диссертации.

В главе 1 приведен достаточно подробный анализ состояния исследований в области твердооксидных электролитов и разработки ТОТЭ с пленочным электролитом. Обобщены данные о структуре, физико-химических свойствах и методах получения цирконатов щелочноземельных элементов. Представлен обзор методов получения пленок твердооксидных электролитов, подчеркнуты достоинства и недостатки метода химического растворного осаждения. Проведен сравнительный анализ электропроводности и электрохимических характеристик пленочных и керамических электролитов. Показано, что на проводимость влияет метод синтеза, спекающие добавки, допирование, катионная нестехиометрия. Рассмотрено влияние химического состава электрода и электролита, температуры совместной обработки на диффузионное взаимодействие между ними. Показано влияние морфологии пленки на электрохимические свойства. Обоснован выбор электродных материалов для осаждения

пленок цирконатов стронция и кальция. На основе анализа литературных данных сформулированы цели и задачи диссертации.

В главе 2 описаны методики получения образцов и методы исследования, которые были использованы в работе для решения поставленных задач. В работе применяли широкий спектр методов: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДРС), атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, термический анализ, гидростатическое взвешивание, метод определения краевого угла смачивания, метод определения коэффициента газопроницаемости, метод определения динамической вязкости, седиментационный анализ, импедансную спектроскопию, синхронный термический анализ.

В главе 3 рассмотрено влияние различных способов модификации метода химического растворного осаждения на морфологию пленок цирконатов кальция и стронция. Изучено влияние состава дисперсионной среды, вязкости, введения органических добавок и высокодисперсного порошка оксида. Установлено, что плотные пленки цирконата стронция могут быть получены с использованием спиртово-водного раствора неорганических солей (не более 8 об. % воды). Показано, что введение органических загустителей (поливинилбутирала и диэтаноламида кокосового масла) приводит к росту дефектности пленочного электролита. При использовании суспензии, содержащей порошок электролита, пленки были пористыми и толстыми. Однако автору удалось найти оптимальный вариант повышения вязкости раствора: введение в солевой раствор порошка-прекурсора, приготовленного из этого же раствора и отожженного при температуре 550 °С, позволило получать плотные пленки электролита на подложках с пористостью 20-25% после 4 нанесений суспензии вместо 20-25.

Глава 4 посвящена исследованию влияния нестехиометрии по стронцию и допирования иттрием на проводимость цирконата стронция в системе $Sr_xZrO_{3-\delta}$ и $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Впервые показано, что растворимость иттрия в цирконате стронция составляет 2 мол.%. Дефицит стронция способствует увеличению размера зерен в поликристаллических образцах. Показано, что проводимость Sr_xZrO_3 и $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ чувствительна к содержанию стронция, максимум общей и объемной проводимости наблюдается при $x=0.98$ для обеих систем. При допировании иттрием проводимость возрастает до двух порядков величины. Предложена модель образования дефектов, предполагающая распределение иттрия по позициям как циркония, так и стронция, хорошо объясняющая наблюдаемые закономерности. Рост проводимости $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ с увеличением влажности воздуха указывает на наличие протонной проводимости.

В главе 5 исследована проводимость пленочных электролитов на основе цирконатов стронция и кальция, осажденных на пористом несущем электроде $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Установлено, что проводимость пленок возрастает, а энергия активации уменьшается с уменьшением толщины пленки из-за более значительного изменения состава вследствие диффузионного взаимодействия с подложкой. Проводимость пленок зависит также от размера зерна – проводимость пленок $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ с размером зерна 100–300 нм лимитируется переносом заряда в объеме зерен, в то время как в пленках с зерном 50–100 нм – переносом через межзеренные границы.

Глава 6 посвящена изучению природы переноса в пленочном электролите $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ на несущем никель-керметном аноде и в массивном электролите такого же состава. В режиме работы топливного элемента (воздух/водород) при температуре

600 °С числа переноса ионов достигают 0.99 и 0.97 для керамического образца и пленочной мембраны толщиной 2.5 мкм на несущем Ni-керметном аноде, соответственно. Во влажном воздухе проводимость увеличивается по закону $\lg \sigma \sim pH_2O^{1/2}$, а число переноса протонов составляет 0.87 при температурах 500–600 °С на воздухе в условиях градиента pH_2O 40 Па/4240 Па. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественно протонном переносе заряда.

На основе модели образования заряженных дефектов и экспериментальных данных по средним числам переноса и средней проводимости мембраны, измеренным в концентрационных ячейках воздух/аргон и воздух/водород, предложен способ определения проводимости твердооксидного электролита в широком интервале pO_2 . Такой подход позволяет рассчитать общую, ионную и электронную проводимость и числа переноса электролита при любом pO_2 без прямых измерений. Его адекватность подтверждается согласием расчетных и экспериментальных данных по проводимости $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$.

Научная новизна диссертационной работы

Основные научные результаты диссертационной работы, несомненно, являются новыми и оригинальными. К наиболее значимым результатам можно отнести следующие:

1. В работе выявлены особенности морфологии пленок цирконатов стронция и кальция в зависимости от характеристик жидкофазного прекурсора – вязкости, соотношения вода/этанол, размера частиц дисперсной фазы
2. Впервые получены результаты о влиянии нестехиометрии стронция на проводимость в $Sr_xZrO_{3-\delta}$ и $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. ($x=0.94-1.02$). Определен состав, обладающий максимальной проводимостью и минимальной энергией активации проводимости — $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Сделано предположение, что ионы иттрия могут занимать как позиции циркония, так и стронция, что оказывает противоположный эффект на величину ионной проводимости. Предложена модель образования дефектов, описывающая особенности проводимости в системах $Sr_{1-x}ZrO_{3-\delta}$ и $Sr_{1\pm x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. ($x=0-0.06$).
3. Выявлено, что во влажном воздухе перенос заряда в $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ осуществляется преимущественно протонами (число переноса протонов достигают 0.87 при температурах 500-600 °С). В режиме работы топливного элемента при температуре 600 °С число переноса ионов составляют 0.99 и 0.97 для керамической и пленочной мембраны $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ толщиной 2.5 мкм. Предложен эффективный способ определения проводимости от pO_2 без прямых измерений.

Значимость результатов, полученных автором диссертационной работы для науки и практики.

В работе Халиуллиной Адели Шамильевны изучено влияние ряда факторов на микроструктуру пленок твердого электролита, наносимого на пористые подложки химическим растворным методом, исследованы особенности переноса заряда в полученных пленках и проведено их сравнение с массивными керамическими образцами. Найден подход (введение в раствор неорганических солей порошка-прекурсора, полученного из того же раствора) в 5 раз сокращающий число циклов «нанесение

раствора - синтез». Это значительно сокращает время и трудозатратность получения слоя электролита и тем самым приближает данный метод к промышленной технологии.

При исследовании составов $Sr_xZr_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ ($x=0.94-1.02$; $y=0, 0.05$) впервые определено влияние нестехиометрии стронция на проводимость и найден состав с наибольшей проводимостью – $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$, который может быть использован для разработки среднетемпературных ТОТЭ.

Предложен подход к расчету проводимости электролита на основе цирконата стронция в широком диапазоне парциальных давлений кислорода на основе данных по средней проводимости и числам переноса в мембране, находящейся в условиях воздух/водород и воздух/аргон, который позволяет без прямых измерений определить ионную и электронную проводимость.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается использованием разнообразных физико-химических методов и современных приборов, большим объемом экспериментальных результатов, сравнением с литературными данными, а также системным и тщательным подходом к проводимым исследованиям.

Основное содержание диссертационной работы было представлено на 7 международных и всероссийских конференциях, а также отражено в 7 статьях зарубежных и отечественных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для представления результатов диссертационных работ. Был получен патент на способ получения пленочного твердого электролита.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные Халиуллиной А. Ш. результаты представляют интерес для научных учреждений и промышленных предприятий, занимающихся исследованиями и разработкой электрохимических устройств с твердооксидными электролитами. Среди них Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), ОАО «ОНПП Технология» (г. Обнинск), ФГУП «Крыловский государственный научный центр» (г. Санкт-Петербург), ООО «Завод электрохимических преобразователей» (г. Новоуральск), Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск).

Замечания по диссертации

1. В разделе 3.1.1. интерпретация результатов вызывает вопросы и сомнения, а именно, почему в качестве причины увеличения вязкости указано повышение содержания воды, а не концентрации раствора прекурсоров. Хотя известно, что вязкость H_2O меньше вязкости C_2H_5OH при $20\text{ }^\circ C$. Проводили ли измерение вязкости для смесей растворителей вода/этиловый спирт без растворения прекурсоров в этих смесях?

2. Как можно прокомментировать причины высокой нестабильности полученного раствора прекурсора при внесении полимеров ПВБ и ДАКМ (раздел 3.2.2), а именно, что раствор в течение часа превращается в гель? Можно ли каким-либо образом исключить переход в гель для повышения степени использования материалов?

3. В диссертационной работе приводится объяснение максимума проводимости для состава $SZYx$ при $x=0.98$ (раздел 4.3). Дефицит стронция создает кислородные вакансии, но при $x<0.98$ иттрий распределяется как по позициям В, так и А, что уменьшает проводимость. Однако объяснения такому же поведению проводимости для состава цирконата стронция без иттрия не приведено (этому же явлению для состава SZx при $x=0.98$ (раздел 4.3)).

4. Чем объясняется значительная разница в (Как можно объяснить несовпадение) проводимости объема зерен в пленках F1 и F2 (рис. 5.6)? Материалы с одинаковым химическим и фазовым составами должны обладать близкими значениями проводимости объема зерен.

5. В оформлении диссертации есть недочеты:

- Стр. 34 (последний абзац): Некорректное определение метода электрофоретического осаждения;
- Раздел 3.2.3.2: Вызывает сомнение получение кашицеобразной консистенции суспензии при концентрации 1 г порошка на 20 мл спирта (50г/л)?
- Не приведены значения справочных величин или ссылки на источники;
- Рис. 3.17: Несоответствие подписи к рисунку и текста;
- Имеется терминологическая неточность: органический загуститель - должно быть полимерный модификатор;
- Рис. 5.7: Не указана размерность оси X.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Общее заключение по работе

Диссертация и автореферат написаны хорошим научным языком и имеют четкую логику изложения. Содержание диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу.

Тема и содержание диссертационного исследования соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.05 – «Электрохимия» и отрасли науки. Согласно формуле специальности, в работе изучены транспортные свойства пленочных и массивных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция. Область исследования соответствует п. 1 «Транспортные свойства ионных систем», п. 4 «Оптимизация электролитов и электродных материалов» и п. 8 «Исследование топливных элементов» паспорта специальности.

Диссертационная работа Халиуллиной Адели Шамильевны является законченным исследованием, в котором содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития электрохимии твердооксидных пленочных электролитов, перспективных для применения в среднетемпературных ТОТЭ: предложены способы модификации метода химического растворного осаждения пленочных электролитов, изучены электрохимические характеристики пленочных и массивных электролитов на основе цирконатов стронция и кальция и выявлены особенности переноса заряда в них.

По общему объему выполненного исследования и полученных результатов, актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением

Правительства РФ от 21 апреля 2016 г № 335), а автор работы, Халиуллина Аделя Шамильевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия».

Отзыв на диссертацию Халиуллиной А.Ш. рассмотрен и утвержден на семинаре лаборатории комплексных электрофизических исследований Института электрофизики Уральского отделения РАН, протокол заседания № 1 от 26 февраля 2020 г.

старший научный сотрудник лаборатории
комплексных электрофизических исследований,
кандидат химических наук

Е.Г. Калинина

Подпись старшего научного сотрудника, к.х.н. Калининой Е.Г. заверяю:
Ученый секретарь ИЭФ УрО РАН,
к.ф.-м.н.



Е.Е. Кокорина

Калинина Елена Григорьевна

Кандидат химических наук,

02.00.04 – «Физическая химия»

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики
Уральского отделения Российской академии наук

Тел.: 8 (950) 205-04-91

E-mail: jelen456@yandex.ru

Сведения о ведущей организации:

Полное и сокращенное
наименование организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН).

Почтовый адрес

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106.

Телефон

(343) 267-87-96

Адрес электронной почты

admin@iep.uran.ru

Адрес сайта организации

<http://www.iep.uran.ru/>