

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д004.002.01 НА БАЗЕ  
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 09 сентября 2020 г., № 10

О присуждении **Халиуллиной Аделе Шамильевне**, гражданке РФ,  
ученой степени кандидата химических наук

Диссертация «Особенности переноса заряда в керамических и пленочных материалах на основе цирконатов стронция и кальция» по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите 31 января 2020 г., протокол № 2, диссертационным советом Д004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.02.2012. Дата защиты перенесена с 08 апреля на 9 сентября 2020 г., протоколы № 5 от 27.03.2020 г., № 6 от 18.05.2020 г.

Соискатель Халиуллина Аделя Шамильевна, 1992 года рождения, в 2015 г. окончила металлургический факультет ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», в 2019 г. окончила очную аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН, в настоящее время работает младшим научным сотрудником лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Дунюшкина Лилия Адиевна*, ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. *Красненко Татьяна Илларионовна*, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН;
2. *Тарасова Наталия Александровна*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики

Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина **дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** Институт электрофизики Уральского отделения РАН в своем положительном заключении, подписанном Калининой Еленой Григорьевной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории комплексных электрофизических исследований, указала, что в работе 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 их электрохимические характеристики в сравнении с характеристиками массивных электролитов на основе цирконатов стронция и кальция и выявлены особенности переноса заряда в них.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 21 работу общим объемом 7.5 печатных листа, из них в рекомендованных ВАК журналах – **7 статей**. По теме диссертации получен **1 патент**. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. Dunyushkina L., **Khaliullina A.**, Meshcherskikh A., Pankratov A., Osinkin D. Effect of A-Site Nonstoichiometry on Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Undoped and Y-Doped SrZrO<sub>3</sub> // Materials. 2019. – V. 12. – P. 1258.

2. **Халиуллина А.Ш.**, Панкратов А.А., Дунюшкина Л.А. Влияние характеристик раствора на морфологию пленочного электролита на основе SrZrO<sub>3</sub> при химическом растворном осаждении // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 8. – С. 1132-1138.

3. Dunyushkina L.A., **Khaliullina A.Sh.**, Kuimov V.M., Osinkin D.A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Influence of modification of chemical solution deposition on morphology and conductivity of CaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> films, // Solid State Ionics. – 2019. – V. 329. – P. 1-7.

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1) Доктор химических наук **Пономарева В.Г.**, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск. Вопросы и замечания:

- Как повысить э.д.с. электрохимических ячеек с пленочным электролитом?

- Какова точность определения чисел переноса топливного элемента?

2) Кандидат химических наук **Журавлев В.Д.**, заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Насколько многоразовое нанесение пленки усложняет производство ТОТЭ? Как сейчас решена эта проблема при серийном производстве?

- По какой причине не рекомендован к использованию метацирконат кальция?

- Нет оценки результативности выбранного метода нанесения пленки.

- На рис. 1, 5 не указаны составы материала.

- Стр. 5. По какой причине не указан состав никелевого кермета?

3) Кандидат технических наук **Соловьев А.А.**, заведующий лабораторией прикладной электроники Института сильноточной электроники СО РАН, г. Томск:

- Неудачно название диссертации: пленки тоже могут быть керамическими.

- Защищаемые положения сформулированы слишком абстрактно.

4) Кандидат химических наук **Пестерева Н.Н.**, научный сотрудник отдела химического материаловедения НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук и математики УрФУ, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

5) Кандидаты химических наук **Калинина Л.А.**, профессор кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии, и **Кошелева Е.В.**, доцент той же кафедры Вятского государственного университета, г. Киров:

- В уравнении 3 пропущен коэффициент.

- В чем преимущества допирования иттрием?

6) Доктор химических наук **Левин О.В.**, профессор кафедры электрохимии Санкт-Петербургского государственного университета:

- В каких атмосферах измеряли числа переноса протонов в массивных образцах, и почему не были измерены числа переноса в пленочной мембране?

- Как оценивали газоплотность образцов, и влияла ли эта величина на определяемые числа переноса?

7) Кандидат химических наук **Клюев А.Л.**, старший научный сотрудник лаборатории электрокатализа Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва:

- Применимы ли установленные закономерности к другим оксидным электролитам?
- Используемая методика импедансной спектроскопии представлена не полно.
- Проводились ли долгосрочные испытания работающих макетов ТЭ?
- Рис.13 требует уточнений.

### **Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.**

Оппоненты являются признанными специалистами в области исследования структурных, термодинамических и термомеханических свойств оксидных соединений (Т.И. Красненко); высокотемпературного протонного транспорта в сложнооксидных соединениях (Н.А. Тарасова). В ведущей организации Институте электрофизики УрО РАН в лаборатории комплексных электрофизических исследований развивается направление синтеза и изучения свойств пленочных твердооксидных электролитов, сотрудники лаборатории прикладной электродинамики под руководством члена–корреспондента РАН В.В. Иванова занимаются исследованиями в области твердооксидных топливных элементов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований**

*разработан* не требующий прямых измерений способ определения проводимости твердооксидных электролитов в широкой области парциальных давлений кислорода ( $pO_2$ ), основанный на использовании средних чисел переноса и средней проводимости электролита при двух различных градиентах  $pO_2$ ;

*предложена* модель образования заряженных дефектов, описывающая результаты определения электропроводности для систем  $Sr_xZrO_{3-\delta}$  и  $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ , которая предполагает распределение иттрия по позициям циркония и стронция;

*доказано* влияние диффузионного взаимодействия подложек  $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{-\delta}$  и Ni-кермет (Ni-YSZ, Ni-CaZr<sub>0.95</sub>Sc<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>) с пленками на основе цирконатов кальция и стронция на их транспортные свойства;

### **Теоретическая значимость исследования:**

*доказано*, что с уменьшением содержания стронция проводимость  $Sr_xZrO_{3-\delta}$  и  $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$  увеличивается в связи с ростом концентрации кислородных вакансий, достигая максимума при  $x = 0.98$ , причем в допированном акцепторной примесью (иттрием) соединении максимальная проводимость на два порядка величины больше,

чем в недопированном; дальнейшее увеличение дефицита стронция ( $x < 0.98$ ) приводит к уменьшению проводимости вследствие образования примесной низкопроводящей фазы  $ZrO_2$  в цирконате стронция, а в случае  $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$  – в результате заполнения иттрием позиций как циркония, так и стронция;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов для аттестации образцов и их исследования – рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, гранулометрический анализ, метод определения смачивающей способности путем измерения краевого угла смачивания, метод определения динамической вязкости, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, метод гидростатического взвешивания в керосине, метод импедансной спектроскопии, метод определения чисел переноса с помощью одновременного измерения импеданса и напряжения разомкнутой цепи в газовых концентрационных ячейках;*

*изложены доказательства того, что растворимость иттрия в цирконате стронция (2 мол.%) на порядок ниже, чем было принято считать до настоящего времени;*

*изучено влияние характеристик раствора (вязкости, содержания воды в растворе, размера частиц дисперсной фазы) на морфологию пленок цирконатов кальция и стронция, осаждаемых химическим раствором методом;*

*раскрыты особенности переноса заряда в керамических и пленочных материалах на основе цирконатов стронция и кальция – в массивных образцах проводимость лимитируется межзеренными границами, низкая проводимость которых может быть обусловлена более низкой концентрацией иттрия в приповерхностном слое, чем в объеме, а также образованием нанозерен примесной фазы на границах зерен основной фазы; в пленочном электролите с размером зерна 100-300 нм наиболее существенную роль играет перенос в объеме зерен, а в более мелкозернистой пленке лимитирующим фактором становится перенос через их границы.*

### **Значение полученных соискателем результатов для практики:**

*определен состав с максимальной проводимостью ( $7.4 \cdot 10^{-4}$  См/см при температуре 700 °С и  $p_{H_2O} = 3365$  Па) и наименьшей энергией активации (0.92 эВ) –  $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$*

$\delta$ , который может быть рекомендован для применения в качестве электролита при разработке среднетемпературных ТОТЭ;

*созданы* ячейки с пленочным электролитом  $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  на несущем никель-керметном аноде, в которых средние числа переноса ионов в условиях воздух-водород достигают 0.97 при 600 °С;

*показана* принципиальная возможность применения никель-керметного анода в качестве несущего электрода для пленочного электролита на основе цирконата стронция.

### **Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на сертифицированном оборудовании: дифрактометр Rigaku D/MAX-2200, сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU с приставками для энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments X-MAX 80, оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV, вибрационный вискозиметр SV-1A, прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter, масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos, импедансметры Parstat 2273-SVS и Elins PX-45 с проведением необходимой калибровки измерительных приборов и использованием современных методик обработки информации;

*показана* воспроизводимость и согласованность экспериментальных результатов, полученных взаимодополняющими методами.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературы, получении и подготовке образцов, разработке модификаций растворного метода, проведении экспериментов, обработке, обобщении и обсуждении полученных данных, подготовке публикаций и апробации результатов исследования.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – «Электрохимия»** в работе изучены транспортные свойства пленочных и массивных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция. Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии твердооксидных электролитов научная задача: изучены особенности переноса заряда в керамических и пленочных твердооксидных электролитах на основе цирконатов стронция и кальция, а также установлено влияние характеристик солевого раствора (вязкости, состава дисперсионной среды, размера частиц дисперсной фазы) на

морфологию осаждаемых пленок. Полученные результаты рекомендуются для использования научным учреждениям и промышленным предприятиям, занимающимся исследованиями и разработкой электрохимических устройств с твердооксидными электролитами, таким как 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), Институт химии твердого тела и механохимии и Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск).

На заседании **9 сентября 2020 года** диссертационный совет принял решение присудить **Халиуллиной А.Ш.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **7** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **20**, против **0**, недействительных **0**.

Председатель диссертационного совета

Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета

Кулик Нина Павловна



10 сентября 2020 г.