

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертационную работу Халиуллиной Адели Шамильевны на тему «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 методов модификации синтеза пленок на основе цирконатов стронция и кальция, а также исследованию переноса заряда в материалах на их основе.

*Актуальность* работы не вызывает сомнений и обусловлена необходимостью разработки функционирующих источников энергии, альтернативных использованию ископаемых углеводородов, таких, как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Проблемы изменения климата и истощения ресурсов углеводородов являются весьма значимыми на сегодняшний день, но остаются не в полной мере решенными. Уменьшение рабочих температур ТОТЭ может явиться одним из способов их решения, что требует, в том числе, модификации методов получения пленочного электролита.

Автором достаточно аргументированно обоснован выбор объектов исследования – это материалы на основе цирконатов стронция и кальция, которые, в зависимости от условий, могут проявлять как кислородно-ионную, так и протонную проводимость, и могут быть использованы в качестве материала электролита ТОТЭ. Модифицирование данных фаз, такое как допирование, а также создание катионной нестехиометрии, позволяет предполагать значимое улучшение функциональных свойств материалов.

### *Научная новизна*

Кратко выделим основные положения, определяющие новизну работы:

-определено влияние физико-химических характеристик спиртово-водных солевых растворов на морфологию получаемых растворным методом пленок на основе цирконатов кальция и стронция;

-выявлен предел растворимости иттрия в цирконате стронция;

-установлено влияние нестехиометрии стронция на общую и парциальные электропроводности в материалах на основе цирконата стронция, выявлен наиболее проводящий состав и предложена модель дефектообразования;

-впервые определены кислородно-ионные и протонные числа переноса в керамической и пленочной мембранах на основе иттрий-допированного цирконата стронция.

*Практическая значимость* определяется тем, что результаты работы могут быть использованы в качестве конкретных рекомендаций при получении пленок электролита на

пористых несущих электродах химическим раствором методом. Кроме того, в работе представлены характеристики материалов, пригодных для использования в качестве электролита среднетемпературного ТОТЭ.

Таким образом, сформулированные в работе цели и задачи исследования актуальны и имеют важное как научное, так и практическое значение.

Диссертация состоит из введения, шести глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть и глав, в которых изложен и обсужден экспериментальный материал, и выводов.

#### ***Основные научные результаты и их значимость для науки и производства***

***Во введении*** отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту.

***Первая глава*** диссертационной работы посвящена анализу литературных данных по теме исследования. Перед диссертантом стояла сложная задача обобщения и систематизации значительного объема литературы, затрагивающей различные аспекты исследования ТОТЭ, такие, как их классификация, способы понижения рабочих температур, характеристика материалов, пригодных для применения в качестве электролита, а также особенности получения пленочных электролитов, с которой диссертант успешно справился. Литературный обзор изложен логично, последовательно, компактно и иллюстрирует важность темы исследований. Автором сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении.

***Во второй главе*** диссертации описаны использованные в работе методы синтеза и исследования пленочных и керамических материалов. Приведен обширный комплекс современных физико-химических методов, демонстрирующий экспериментальный уровень диссертации.

***В третьей главе*** представлены результаты изучения влияния физико-химических характеристик спиртово-водных солевых растворов (состав дисперсионной среды, размер частиц дисперсной фазы) на морфологию пленок на основе цирконатов кальция и стронция, получаемых методом химического растворного осаждения. Предложен экономичный метод, позволяющий получать плотные пленки после 3 – 5 нанесений (вместо 20 – 25) при умеренной температуре отжига (1000 °С).

***Четвертая глава*** посвящена исследованию влияния состава электролитов на основе цирконата стронция (создание нестехиометрии по стронцию, введение иттрия в качестве допанта) на транспортные свойства. Выявлены и объяснены закономерности изменения величины общей проводимости, а также проводимости объема и границ зерен



при варьировании концентрации стронция. Установлен наиболее высокопроводящий состав.

*Пятая глава* содержит результаты изучения электропроводности пленок допированных цирконатов, для которых в четвертой главе были получены наивысшие значения проводимости на спеченных образцах. Выявлено влияние подложки на величины общей, объемной и зернограничной электропроводности.

*В шестой главе* приводятся результаты изучения процессов переноса заряда в массивной и пленочной мембранах на основе иттрий-допированного цирконата стронция. Показано, что используемый метод синтеза позволяет получить пленочную мембрану, характеризующуюся высокой газоплотностью. Кроме того, предложен метод, позволяющий на основе модели образования заряженных дефектов и экспериментальных данных по средним числам переноса носителей заряда определять значения электропроводности в широком диапазоне парциальных давлений кислорода в газовой фазе без прямых измерений, что может значительно облегчить труд экспериментатора.

После каждой главы делается заключение, что облегчает восприятие материала и демонстрирует умение диссертанта обобщать данные. Текст диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде шести выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

*Достоверность* полученных результатов определяется большим объемом полученных и проанализированных экспериментальных данных, их воспроизводимостью, применением взаимно дополняющих методов исследования.

При чтении диссертации возникли следующие *замечания и вопросы*:

1. Каким образом контролировалось значение парциального давления паров воды в газовой фазе при измерениях электропроводности? Каково было значение влажности воздуха при получении результатов, представленных на рисунке 4.11? Каким образом задавали и поддерживали различные значения влажности?

2. Чем определялся выбор значений  $x$  в  $\text{Sr}_x\text{ZrO}_{3-\delta}$ ? Исследовалась ли возможность получения однофазных образцов с  $x < 0.94$ ? Имеются ли данные о значениях параметров элементарной ячейки для полученных в работе образцов  $\text{SZx}$  и  $\text{SZYx}$ ?

3. На рисунке 4.10 отсутствуют экспериментальные данные для образца с концентрацией иттрия  $x = 0.96$ , чем это обусловлено?

4. В главе 5 приводятся результаты исследования электропроводности пленок на основе допированного цирконата кальция – чем обусловлен выбор данного объекта для изучения?

5. В поле некоторых рисунков приводятся условные обозначения, которые не расшифровываются в подписях.

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы Халиуллиной А.Ш. изложены в 21 публикации, в том числе 7 статьях, рекомендованных ВАК, а также были представлены на семи различных научных конференциях.

**Автореферат.** Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

**Общая оценка работы.** В целом, работа представляет собой законченное научное исследование, посвященное разработке методов модификации синтеза пленок на основе цирконатов стронция и кальция, а также исследованию переноса заряда в материалах на их основе. Разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований выявлена взаимосвязь между методами получения, составом и физико-химическими свойствами перспективных для практического применения в ТОТЭ материалов, что имеет существенное значение для электрохимии твердооксидных электролитов.

Считаю, что диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор Халиуллина Аделя Шамильевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доцент кафедры физической и неорганической химии  
Института естественных наук и математики  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Кандидат химических наук  
[Natalia.Tarasova@urfu.ru](mailto:Natalia.Tarasova@urfu.ru), (343) 251-79-27  
620000 Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тарасова  
Наталья  
Александровна  
05.03.2020



Подпись *Тарасова Н.А.*  
Заверяю: вед. документсвед. ОДО  
*С. В. Жукова*