

На правах рукописи

Халиуллина Аделя Шамильевна

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КЕРАМИЧЕСКИХ И
ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ
СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН

Научный руководитель: **Дунюшкина Лилия Адиевна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Красненко Татьяна Илларионовна**
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник Института
химии твердого тела Уральского отделения РАН

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

Ведущая организация: Институт электрофизики Уральского отделения РАН

Защита состоится « 8 » апреля 2020 года в 13:00 на заседании диссертационного
совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные
гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул.
Академическая 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного
совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН:
http://www.ihte.uran.ru/?page_id=13689

Автореферат диссертации разослан « » февраля 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Высокотемпературные протонные проводники являются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) благодаря достаточно высокой ионной проводимости при умеренных температурах (500–750 °С) [1]. Оксиды на основе цирконатов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) со структурой типа перовскита являются типичными представителями семейства протонных электролитов, и активно изучаются в течение нескольких десятилетий, с тех пор как группа под руководством Н. Iwahara обнаружила в них протонную проводимость. Условием появления протонной проводимости в оксидах является наличие вакансий кислорода [2], поэтому приемы, позволяющие увеличить их концентрацию, такие как акцепторное допирование или создание катионной нестехиометрии, активно используются. Тем не менее до настоящего времени недостаточно изучено влияние катионной нестехиометрии, распределения допанта в кристаллической решетке, состава межзеренных границ на проводимость цирконатов ЩЗЭ.

В последние десятилетия значительные усилия направлены на получение и исследование пленочных твердооксидных мембран, так как уменьшение толщины электролита позволяет уменьшить рабочую температуру ТОТЭ. Перспективным способом получения пленочных электролитов является химическое растворное осаждение, с помощью которого можно получать пленки сложного состава при умеренных температурах [3], что важно для предотвращения активного взаимодействия материалов электролита и несущего электрода, а также спекания пористого электрода. Однако данный метод имеет и недостатки, основным из которых является необходимость многократного нанесения раствора для достижения газоплотности пленки, наносимой на пористый электрод, что усложняет технологический процесс. Поэтому актуальной является разработка модификаций растворного метода, применимых в технологии ТОТЭ.

Таким образом, развитие пленочных технологий и исследование факторов, влияющих на проводимость протонных электролитов на основе цирконатов ЩЗЭ, являются актуальными. **Целью диссертационной работы** являлась разработка методов модификации химического растворного осаждения пленок и установление особенностей переноса заряда в пленочных и

керамических твердооксидных электролитах на основе цирконатов стронция и кальция.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Выявление влияния модификаций химического растворного метода, таких как изменение состава дисперсионной среды, введение органических добавок и дисперсной фазы на морфологию пленок электролитов на основе цирконатов кальция и стронция.
2. Установление особенностей электропроводности пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция.
3. Изучение влияния состава (катионная нестехиометрия, допирование), парциального давления кислорода и водяного пара на электропроводность цирконата стронция. Разработка модели образования заряженных дефектов.
4. Исследование природы проводимости массивного и пленочного электролита на основе цирконата стронция.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Установлены закономерности влияния характеристик спиртово-водных солевых растворов (вязкости, содержания воды в растворе, размера частиц дисперсной фазы) на морфологию пленок цирконатов кальция и стронция, получаемых с помощью химической растворной технологии.
2. Впервые показано, что состав поверхностного слоя цирконата стронция отличается от состава объема, а предел растворимости иттрия составляет около 2 мол. %.
3. Впервые показано влияние нестехиометрии стронция на общую, объемную и зернограничную проводимость $Sr_{1-x}ZrO_{3-\delta}$ и $Sr_{1\pm x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ ($x = 0-0.06$). Установлен состав, обладающий наиболее высокой проводимостью – $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Предложена модель образования дефектов, описывающая особенности проводимости в исследуемых системах.
4. Впервые определены числа переноса ионов кислорода и протонов в керамической и пленочной мембранах $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$. Установлено, что в режиме работы топливного элемента (воздух/водород) при температуре 600 °C число переноса ионов достигает 0.97 и 0.99 соответственно для пленочной мембраны на несущем Ni-керметном аноде и массивной мембраны. Во влажном воздухе перенос заряда осуществляется в основном протонами – число

переноса протонов составляет 0.87 при температурах 500–600 °С на воздухе в условиях градиента pH_2O (40 Па – 4240 Па).

Практическая значимость работы:

1. Результаты оптимизации процесса получения пленок электролита на пористых несущих электродах химическим растворным методом могут быть использованы при создании твердооксидных пленочных мембран для электрохимических устройств. Установлено, что введение в солевой раствор органических загустителей (1 масс.% поливинилбутирала (ПВБ), 15 об.% диэтаноламида кокосового масла (ДАКМ)) с целью увеличения вязкости приводит к появлению микротрещин в пленке. При использовании суспензий покрытия имеют большую толщину и пористость. Оптимальным для получения плотной пленки является введение в раствор неорганических солей порошка-прекурсора, полученного из этого же раствора (1 г на 40 мл раствора).
2. Показана принципиальная возможность использования оксида со смешанной электронно-ионной проводимостью $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и Ni-кермета в качестве несущих электродов для пленочного электролита на основе $SrZrO_3$ в ТОТЭ.
3. Полученные в работе данные по проводимости и числам переноса в керамическом и пленочном образцах $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ могут быть использованы при разработке среднетемпературных ТОТЭ.

Методология и методы исследования:

Методологической основой настоящего диссертационного исследования является совокупность как специальных, так и общенаучных методов научного познания. В работе был использован комплекс современных экспериментальных методов исследования физико-химических свойств, выбор которых соответствует решаемым задачам. Для установления режимов термообработки образцов использовали методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для аттестации фазового состава и морфологии образцов был использован комплекс методов: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Открытую пористость керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине (ГОСТ 2409 – 95, ИСО 5017–88). Плотность образцов определяли методом, основанном на измерении геометрических размеров с помощью

микрометра и взвешивании их на аналитических весах. Гранулометрический анализ порошков проводили методом седиментационного анализа. Смачивающую способность раствора определяли путем измерения краевого угла смачивания взвешиванием мениска. Динамическая вязкость была определена при помощи вибрационного вискозиметра. Газопроницаемость пленок на несущих электродах определяли методом пропускания воздуха через образец под давлением (ГОСТ 11573-98). Проводимость пленок и керамических образцов изучали методом импеданса. Числа переноса определяли с помощью измерения спектров импеданса и напряжения разомкнутой цепи газовых концентрационных ячеек.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных применялись современные методы моделирования. Расшифровку результатов РФА проводили с использованием базы рентгендифракционных данных ICDD PDF-2. Обработку годографов импеданса проводили на основе метода эквивалентных схем с помощью программы EQUIVCRT и метода распределения времен релаксации. Для анализа результатов по электропроводности цирконата стронция в зависимости от содержания стронция и допирования использовали построение модели образования дефектов в сложном оксиде.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования фазового и элементного состава, микроструктуры и проводимости керамики $\text{Sr}_{1-x}\text{ZrO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1\pm x}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. Модель образования дефектов.
2. Результаты исследования состава и микроструктуры пленок на основе цирконатов кальция и стронция, полученных с помощью химической растворной технологии на подложках Ni-кермет и $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.
3. Результаты исследования проводимости пленок $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ на несущем электроде $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, полученных химическим раствором методом.
4. Данные по числам переноса носителей заряда в керамической и пленочной мембранах $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

Степень достоверности: Достоверность результатов настоящего исследования обеспечена использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и апробированных методов исследования, апробацией результатов в рецензируемых изданиях, а также на российских и международных конференциях.

Личный вклад: Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных, в получении и подготовке образцов, включая адаптацию методов синтеза, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Постановку цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных результатов проводили совместно с научным руководителем в.н.с., д.х.н. Дунюшкиной Л.А. Аттестация образцов проведена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» и при технической поддержке ведущих сотрудников центра.

Апробация работы: Результаты работы были представлены и обсуждены на семи Российских и международных конференциях: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9 – 13 сентября 2019 г.; 14-я Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Черногловка, 13 – 16 сентября 2018 г.; 1-я Международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов), Екатеринбург, 18 – 22 сентября 2017 г.; 22-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26 – 30 сентября 2016 г.; 26-я Российская молодёжная научная конференция, посвящённая 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 27 – 29 апреля 2016 г.; 18-я Международная конференция по твердофазным протонным проводникам, Осло (Норвегия), 18 – 23 сентября 2016 г.; Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Черногловка. 29 июня – 3 июля 2015 г.

Публикации: Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 21 научной публикации, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисах докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы: Диссертационная работа изложена на 139 страницах, содержит 79 рисунков и 8 таблиц. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 170 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы.

Глава 1 посвящена анализу современного состояния в области высокотемпературных протонных электролитов на основе цирконатов ЩЗЭ и разработки ТОТЭ с пленочным электролитом. Проведен анализ данных по структуре и свойствам протонных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция в массивном и пленочном состоянии, рассмотрены способы получения пленочных электролитов, требования, предъявляемые к материалам электролита и электродов для использования в ТОТЭ.

В главе 2 описаны использованные в настоящей работе экспериментальные методики.

В главе 3 представлены результаты изучения влияния характеристик раствора, таких как состав дисперсионной среды, введение органических добавок, размер частиц дисперсной фазы, на морфологию пленок цирконатов кальция и стронция, получаемых методом химического растворного осаждения.

Показано влияние содержания воды в спиртово-водных солевых растворах на морфологию пленок $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. В качестве прекурсоров использовали $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а). Характеристики приготовленных растворов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики растворов $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

Обозначение раствора	Содержание воды в смеси вода/этанол, об%	Концентрация сложного оксида (г/л)	Вязкость η (26 °С), мПа·с	Краевой угол смачивания θ , °
А	8	18.0±0.2	1.7 ± 0.1	18.1 ± 0.9
В	15	34.5±0.3	2.1 ± 0.1	12.3 ± 0.6
С	20	84.8±0.8	3.4 ± 0.2	5.4 ± 0.3

На Рисунке 1 можно видеть, что все пленки состоят из сферических нанозерен с размером 50–100 нм, которые образуют различные структуры. В пленке из раствора А с наименьшим содержанием воды и низкой вязкостью, нанозерна формируют плотную, близкую к двумерной структуру (Рисунок 1 а).

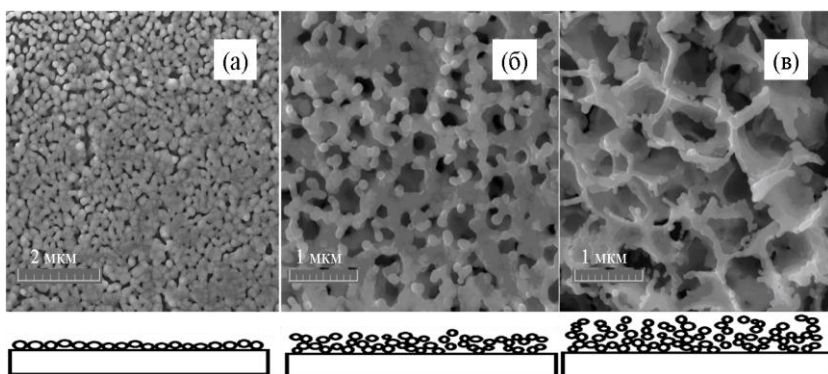


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности пленок и схематичные изображения поперечных сечений: а – из раствора А, б – из раствора В, в – из раствора С

Вязкий раствор С образует наиболее толстый слой и содержит наибольшее количество воды, которая испаряется медленнее, чем спирт, поэтому толщина слоя уменьшается медленнее, так что покрытие разрастается в высоту. В результате пленка из раствора С имеет наиболее рыхлую структуру (Рисунок 1 в). Таким образом, для получения плотных пленок следует использовать растворы с минимальным содержанием воды. Однако для увеличения эффективной площади контакта с электродом на поверхность электролита целесообразно наносить раствор солей с высоким содержанием воды.

Для получения пленок на пористых подложках растворным методом приходится многократно наносить раствор, так как низковязкий раствор легко пропитывает пористую подложку, не образуя сплошного покрытия. Один из способов снижения числа нанесений – увеличение вязкости раствора с помощью введения органических загустителей. В работе изучено влияние добавок поливинилбутираля (ПВБ) и диэтаноламида кокосового масла (ДАКМ) в солевой раствор на морфологию пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY) при осаждении на пористые подложки $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (STF). Для иллюстрации, на Рисунке 2 представлены микрофотографии поверхности пленок, полученных из растворов, содержащих 1 масс.% ПВБ и 15 об.%. ДАКМ, имеющих близкую вязкость (13.6 и 15.9 мПа·с при температуре 26 °С).

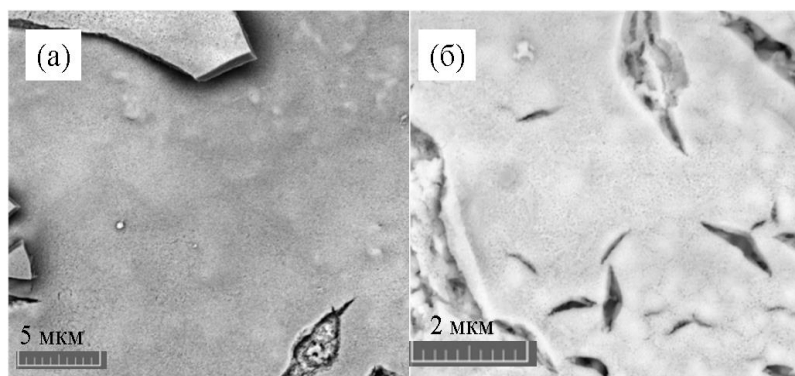


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности пленок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с органическими загустителями: а–ПВБ, б–ДАКМ

В обоих случаях пленка имеет микротрещины, однако при использовании ДАКМ дефектов больше, вероятно, из-за большей вязкости раствора.

Использование вместо растворов неорганических солей более вязких суспензий также позволяет сократить число нанесений. Высокодисперсные порошки для приготовления суспензий получали химическими растворными методами – методом Печини, а также из растворов солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ч.д.а), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а) и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а) в воде и этаноле. Микрофотографии порошков $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ приведены на Рисунке 3.



Рисунок 3 – Микрофотографии порошков $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, полученных методом Печини (а), из водного раствора солей (б) и из спиртового раствора солей (в)

Порошок, синтезированный по Печини, состоит из наиболее крупных частиц – 100–150 нм (Рисунок 3 а), размер зерен порошков, полученных прокаливанием водного и спиртового растворов неорганических солей, составляет 50–100 нм (Рисунки 3 б, в).

Микроструктурный и седиментационный анализ всех полученных порошков $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ показал, что наименее агломерированным и гомогенным является порошок, полученный методом Печини, поэтому он был выбран для приготовления суспензии. В качестве дисперсионной среды использовали этанол. Суспензию наносили на подложку методом окрашивания. После двукратного нанесения и спекания при 1200 °С полученная пленка имеет большую толщину (около 40 мкм) и рыхлую пористую структуру (Рисунок 4).

Для уплотнения такого покрытия на подложке необходима термообработка при высокой температуре, близкой к температуре спекания керамического цирконата кальция (1650 °С и выше), что может привести к деградации электролита, а также к деградации микроструктуры электрода.

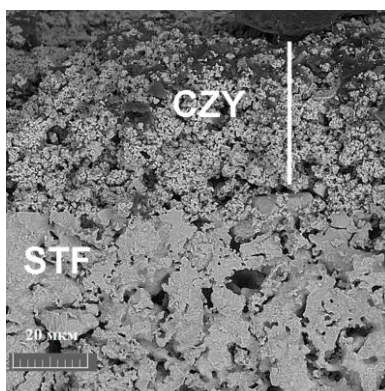


Рисунок 4 – Микроструктура пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на подложке STF, полученной 2-кратным нанесением суспензии

Для того чтобы получить плотную пленку электролита при умеренной температуре, вместо синтезированного порошка электролита был использован порошок-прекурсор, полученный высушиванием и прокаливанием исходного раствора неорганических солей при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой, по данным ТГ, практически завершается потеря массы образцом, однако структура цирконата кальция, по данным РФА, еще не формируется. Дисперсионной средой служил исходный раствор неорганических солей. Выбор оптимального содержания порошка-прекурсора в пленкообразующем растворе проводили на основе анализа микроструктуры пленок (Рисунок 5). Увеличение содержания порошка-прекурсора в суспензии приводит к увеличению ее вязкости и росту размера зерен до 300 нм . Наличие в суспензии кластеров различного размера – до 1 нм в дисперсионной среде и до нескольких нанометров в дисперсной фазе – способствует их более плотной упаковке на поверхности подложки и формированию более плотной пленки.

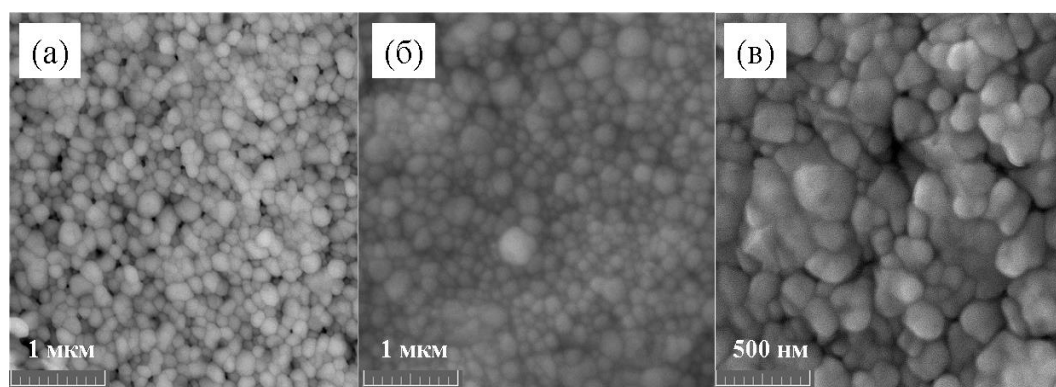


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности пленок, полученных из суспензии с различным содержанием дисперсной фазы: а – 1 г на 60 мл , б – 1 г на 40 мл , в – 1 г на 20 мл

В результате применения комплексного подхода к увеличению вязкости жидкофазного прекурсора для оптимизации процесса получения плотных пленок электролита на пористых подложках, установлено: (1) для формирования плотных пленок твердооксидного электролита из спиртово-водных солевых растворов следует использовать растворы с минимальным содержанием воды; (2) введение в раствор органических загустителей (ПВБ, ДАКМ) приводит к образованию пор и микротрещин в пленке; (3) при использовании суспензий, содержащих порошок электролита, требуется спекание при высоких температурах; (4) введение в солевой раствор порошка-прекурсора, полученного из этого же раствора, позволяет получать плотные пленки после 3–5 нанесений и синтеза при умеренной температуре (1000° С).

Глава 4 посвящена исследованию влияния нестехиометрии по стронцию и допирования акцепторной примесью на проводимость $Sr_xZrO_{3-\delta}$ (SZx) и $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZYx) при $x = 0.94–1.02$. На основе данных РФА, СЭМ (Рисунок 6) и ЭДРС установлено, что на межзеренных границах основной фазы со структурой цирконата стронция образуются нанозерна второй фазы – оксида циркония, или оксида циркония, допированного иттрием. Поверхность зерен основной фазы в образцах SZYx, отожженных при высоких температурах (1400–1650°С), обеднена стронцием и практически не содержит иттрия, ее состав соответствует $Sr_{0.96\pm 0.01}ZrO_{3-\delta}$ при всех значениях x. Дефицит стронция на поверхности, вероятно, обусловлен испарением, так как оксид стронция имеет высокое равновесное давление насыщенного пара.

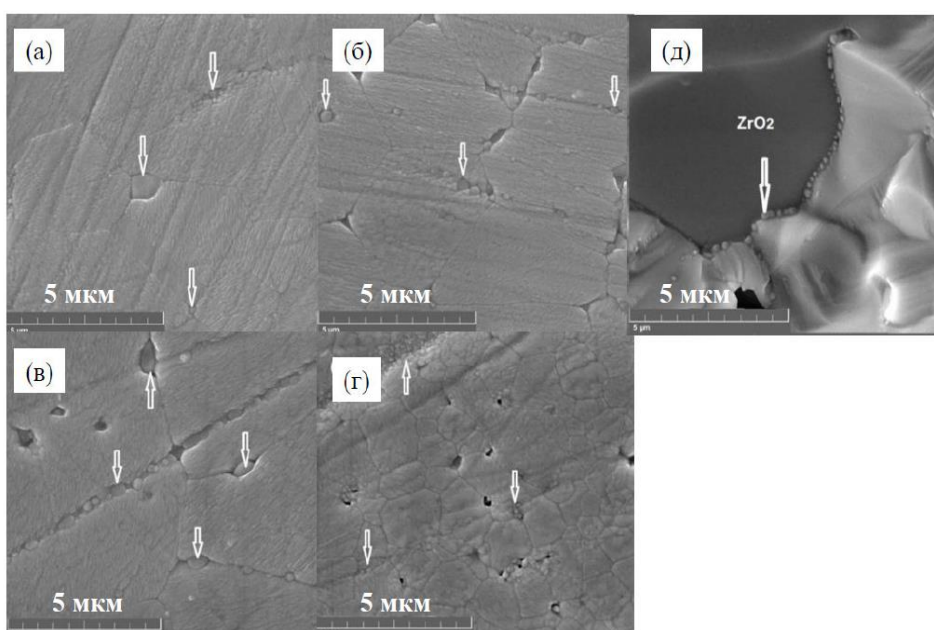


Рисунок 6. – Микрофотографии поверхности образцов после полировки и отжига при 1400°С: а – SZ0.94, б – SZ0.96, в – SZ0.98, г – SZ1.00, д – скол образца SZ0.98

По данным ЭДРС, полученных со шлифов керамических образцов (без последующего отжига), содержание стронция и циркония в объеме образцов соответствует номинальному, а содержание иттрия меньше номинального и составляет около 2 мол.%. Избыточный иттрий локализуется в примесной фазе. Анализ химического состава порошков SZY_x , полученных перетиранием керамических образцов, выполненный методом индуктивно-связанной плазмы показал соответствие состава номинальному (отклонение менее 1 мол.%).

На Рисунке 7 представлены микрофотографии и карты распределения элементов на поверхности $SZY_{0.94}$ после полировки и отжига при температурах 1400 и 1650 °С. В зернах основной фазы стронций, цирконий и иттрий распределены гомогенно, в то время как примесная фаза содержит в основном цирконий и иттрий.

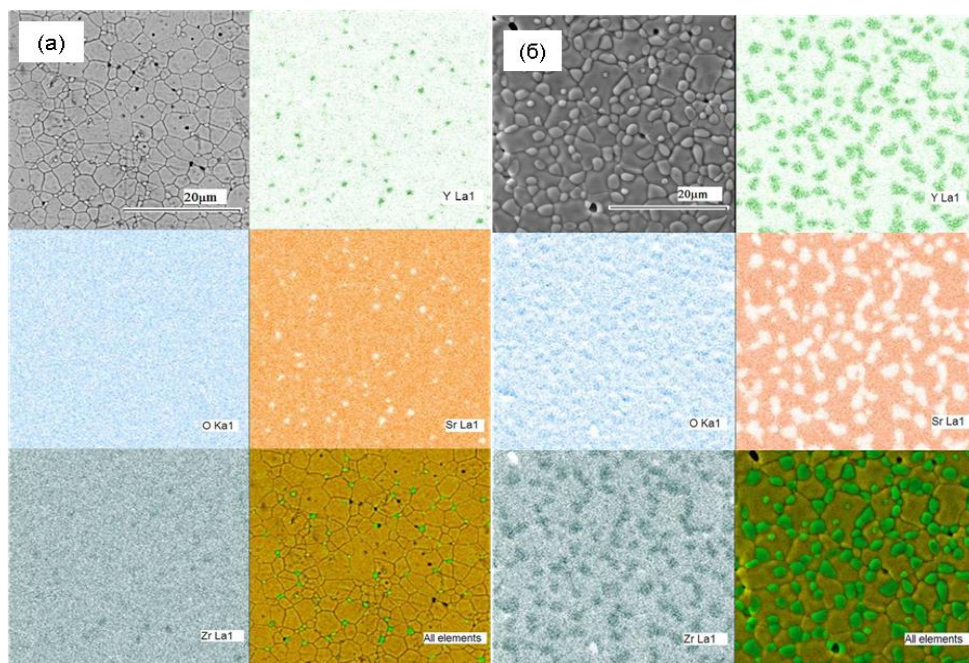


Рисунок 7 – Микрофотографии и карты распределения элементов на поверхности $SZY_{0.94}$ после полировки и отжига при температуре 1400 °С (а) и 1650 °С (б)

Аррениусовские зависимости проводимости образцов SZ_x и SZY_x , измеренной методом импеданса, близки к линейным. Изотермы общей и объемной проводимости для систем SZ_x и SZY_x демонстрируют максимум при содержании стронция $x = 0.98$ (Рисунок 8). Допированный цирконат имеет более высокую проводимость при $x > 0.94$.

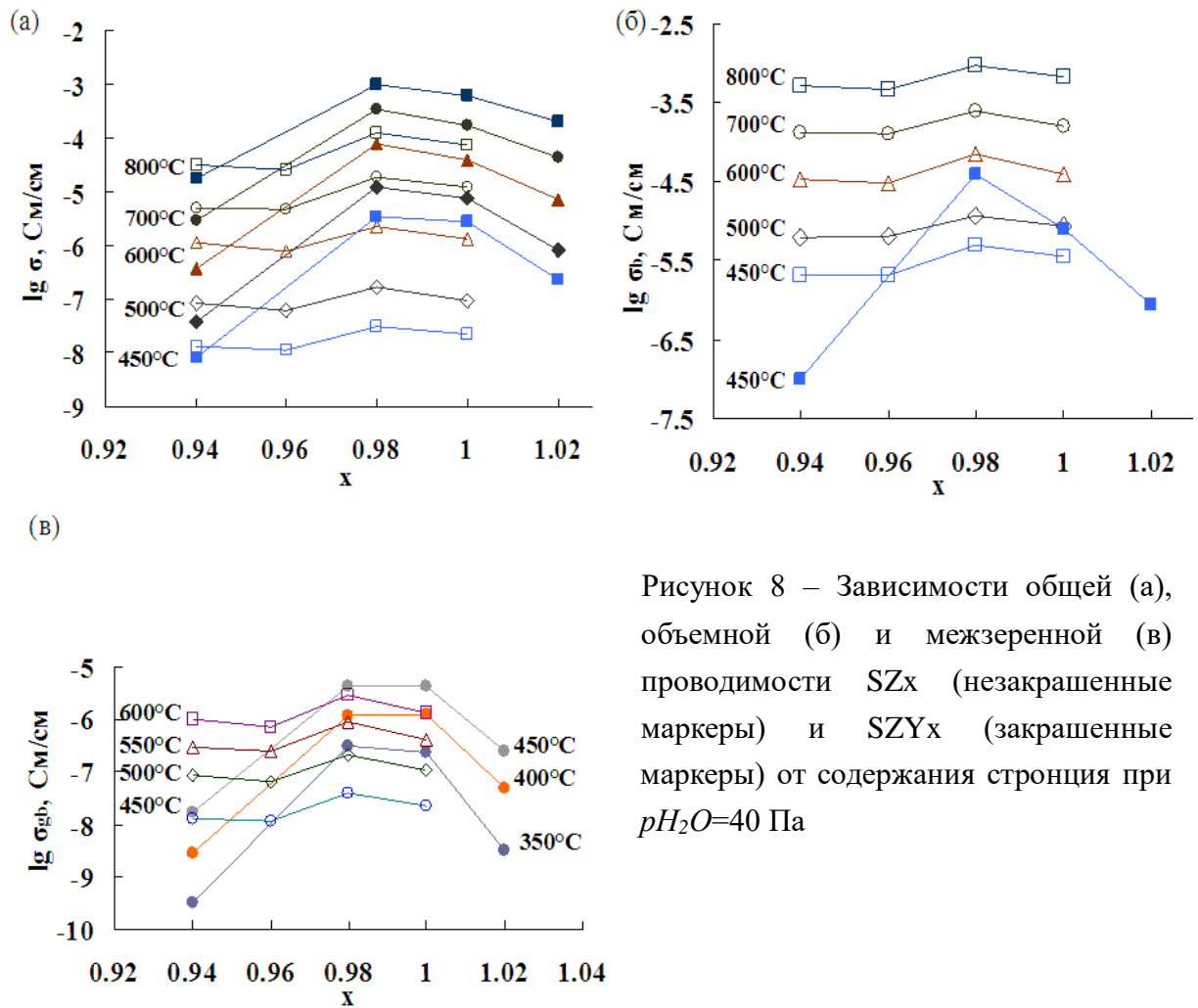


Рисунок 8 – Зависимости общей (а), объемной (б) и межзеренной (в) проводимости SZx (незакрашенные маркеры) и SZYx (закрашенные маркеры) от содержания стронция при $p_{H_2O}=40$ Па

Рост проводимости при акцепторном допировании обусловлен образованием кислородных вакансий, согласно уравнению:



Кроме того, дефицит стронция в системах SZx и SZYx должен приводить к образованию дополнительных вакансий кислорода:



Согласно уравнению электронейтральности, концентрации дефектов подчиняются условию:

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = [V_{Sr}'] + 2[Y'_{Zr}] . \quad (3)$$

Причиной значительного снижения проводимости SZYx с увеличением дефицита стронция ($x < 0.98$) может быть распределение ионов иттрия по позициям А и В в перовските ABO_3 . Замещение иона Zr^{4+} (ионный радиус 0.72 \AA , к.ч. б) более крупным катионом Y^{3+} (0.9 \AA , к.ч. б) приводит к повышению энергии кристалла, поэтому часть ионов иттрия может занимать свободные

позиции стронция. Замещение катионами Y^{3+} ионов Sr^{2+} , должно приводить к снижению концентрации вакансий кислорода согласно уравнению:

$$[V_{Sr}'''] + 2[Y_{Zr}'] - 2[Y_{Sr}^{\bullet}] = [V_o^{**}], \quad (4)$$

где Y_{Sr}^{\bullet} – ион иттрия в позиции стронция, и, следовательно, к снижению ионной проводимости.

В оксидах SZx концентрация вакансий кислорода определяется дефицитом стронция (уравнение (2)), и условие электронейтральности имеет вид:

$$[V_{Sr}'''] = [V_o^{**}]. \quad (5)$$

Увеличение дефицита стронция в $SZYx$ должно способствовать образованию дефектов Y_{Sr}^{\bullet} . Согласно уравнению (4), если концентрация иттрия в позициях стронция превышает концентрацию иттрия в позициях циркония, то концентрация вакансий кислорода в $SZYx$ будет ниже, чем в SZx . Это объясняет тот факт, что проводимость образца $SZY0.94$ ниже, чем $SZ0.94$.

В обеих системах общая проводимость лимитируется границами зерен, зависимости общей и межзеренной проводимости от содержания стронция имеют одинаковый характер (Рисунок 8 а, в). Нестехиометрия по стронцию оказывает значительный эффект на межзеренную проводимость $SZYx$. Вероятно, это связано с изменением концентрации кислородных вакансий в приповерхностном слое при изменении содержания стронция по описанному выше механизму. Низкая межзеренная проводимость может быть вызвана более низкой концентрацией иттрия в приповерхностном слое, чем в объеме (на поверхности зерен содержание иттрия ниже предела чувствительности метода ЭДРС), а также образованием нанозерен второй фазы на границах зерен основной фазы.

Исследование проводимости образцов $SZYx$ в зависимости от влажности воздуха показало, что проводимость возрастает с увеличением влажности, что характерно для протонного переноса. Тангенс угла наклона зависимостей логарифма проводимости от $\lg p_{H_2O}$ близок к $1/2$, что согласуется с моделью образования протонных дефектов. Зависимости энергии активации проводимости объема и границ зерен ($E_a(\text{bulk})$ и $E_a(\text{gb})$) от содержания стронция при разных влажностях имеют минимум для составов $SZY0.98$ и $SZY1.00$ и снижаются с увеличением p_{H_2O} (Рисунок 9).

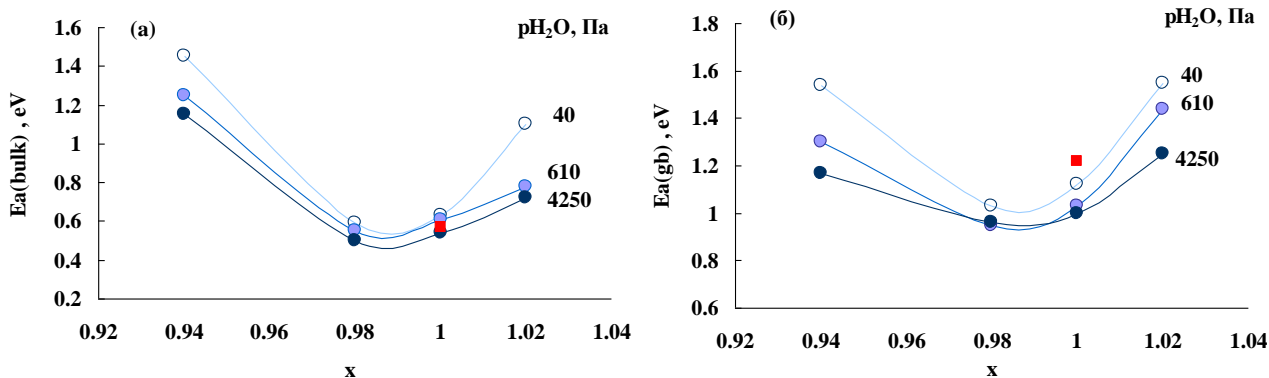


Рисунок 9 – Зависимость энергии активации проводимости объема (а) и границ зерен (б) для $SrZr_x$. Квадраты – данные для $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ во влажном азоте ($p_{H_2O}=2300$ Па) [4]

Глава 5 посвящена исследованию проводимости пленок $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (CZY) и $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZY0.98), осажденных на подложках $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (STF). Для выявления влияния морфологии пленки на проводимость были получены пленки CZY модифицированным с помощью добавки порошка-прекурсора (F1) и базовым (F2) раствором методом. В системе $Sr_xZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ для исследований был выбран состав с максимальной проводимостью ($x = 0.98$). Пленки $Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$ (SZY0.98) толщиной 0.8 и 1.0 мкм получали из спиртово-водного (8 об.% воды) раствора неорганических солей.

Результаты РФА свидетельствуют об однофазности пленок CZY и SZY0.98. Микроструктура пленок, полученных модифицированным и базовым раствором методом имеет существенные различия (Рисунок 10). Пленка F1 более плотная и крупнозернистая (размер зерен 100–300 нм, Рисунок 10 а). Пленки CZY (F2) и SZY0.98, полученные из раствора, имеют нанозернистую структуру (размер зерен 50–100 нм), на межзеренных границах имеются нанопоры (Рисунок 10 б, в). Толщина пленок составляет 1.2 ± 0.1 , 3.0 ± 0.2 и 1.0 ± 0.1 мкм для пленок F1, F2 и SZY0.98 соответственно (Рисунок 10 г, д, е).

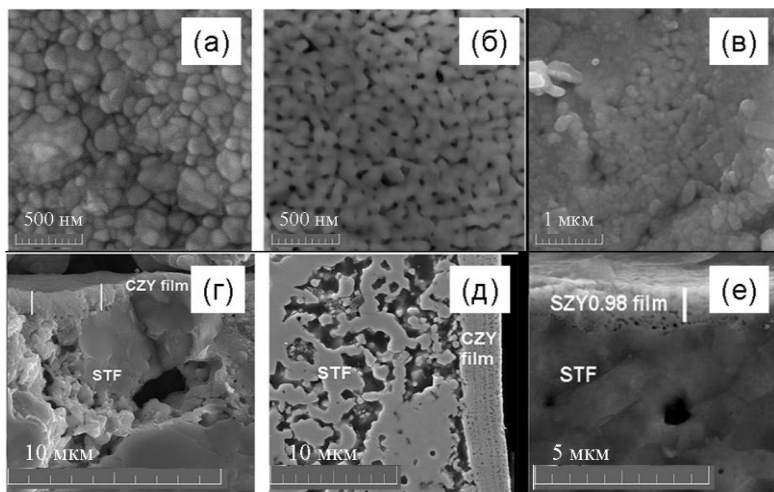


Рисунок 10 – Микрофотографии поверхности пленок F1 (а), F2(б), SZY0.98 (в) и поперечных сечений пленок F1 (г), F2 (д) и SZY0.98 (е)

Проводимость пленок изучали методом импедансной спектроскопии. На Рисунке 11 а представлены температурные зависимости проводимости пленок CZY в координатах Аррениуса. Можно видеть, что энергия активации проводимости пленок меньше, чем керамических образцов, а проводимость крупнозернистой пленки F1 выше проводимости мелкозернистой пленки F2. Для разделения проводимости объема и границ зерен данные импеданса обрабатывали с помощью метода DRT. На кривых DRT наблюдалось два максимума при частотах ~20 кГц и 600 Гц, которые были отнесены с откликами объема и границ зерен в пленках. Сопротивление крупнозернистой пленки F1 определяется объемом зерна, а мелкозернистой пленки F2 – межзеренными границами. Причиной снижения энергии активации проводимости пленок может быть диффузионное взаимодействие между пленкой и подложкой. По данным ЭДРС для пленки CZY на подложке STF, представленным в диссертационной работе В.М. Куимова [5], пленка содержит Sr, Ti и Fe.

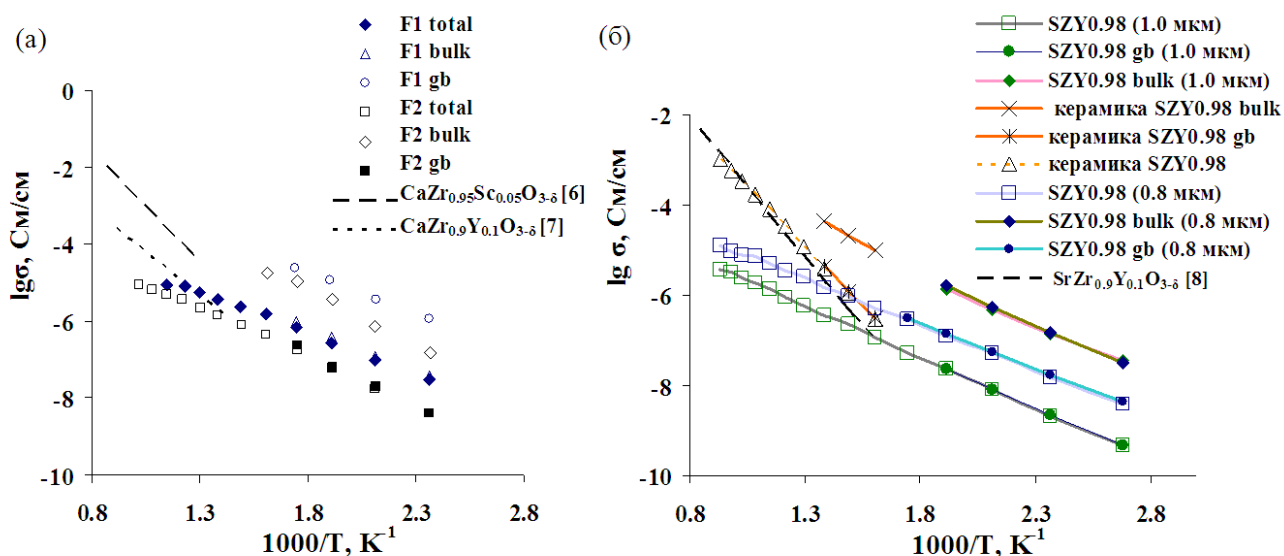


Рисунок 11 – Температурные зависимости общей, объемной и зернограницной проводимости в координатах Аррениуса: (а) пленок CZY (F1 и F2), (б) пленок и керамики SZY0.98

Энергия активации проводимости пленок SZY0.98 толщиной 0.8 и 1.0 мкм также существенно ниже, чем керамических образцов (Рисунок 11 б). По данным ЭДРС, пленки SZY0.98 содержат титан и железо, что свидетельствует о диффузионном взаимодействии с подложкой. Проводимость более тонкой пленки (0.8 мкм) выше, чем пленки толщиной 1.0 мкм, что указывает на рост проводимости с увеличением содержания элементов подложки в пленке. Таким образом, можно полагать, что диффузия элементов подложки STF в пленки

цирконатов кальция и стронция приводит к изменению проводимости пленки, в большей степени – межзеренной.

Глава 6 посвящена выявлению природы переноса заряда в массивной и пленочной мембранах $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY0.98). Пленку получали на несущем аноде Ni-YSZ (YSZ – диоксид циркония, допированный оксидом иттрия). Числа переноса определяли из измерений напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) и электрохимического импеданса газовых концентрационных ячеек с массивным и пленочным электролитом, $\text{pO}_2', \text{Pt}|\text{SZY0.98}|\text{Pt}, \text{pO}_2''$ (C1) и $\text{pO}_2', \text{Pt}|\text{Ni-YSZ}|\text{SZY0.98}|\text{Pt}, \text{pO}_2''$ (C2), что позволило учесть влияние поляризации электродов [9]. Полученные средние числа переноса ионов кислорода и протонов, $\bar{t}_{\text{O}^{2-}}$ и \bar{t}_{OH^+} , в SZY0.98 приведены на рисунке 12. Можно видеть, что числа переноса в пленке лишь незначительно уступают таковым в керамике, что свидетельствует о высокой газоплотности пленочной мембраны. Одной из причин снижения $\bar{t}_{\text{O}^{2-}}$ в пленочном электролите может быть диффузия никеля из подложки – наличие никеля в поверхностном слое пленочного электролита в количестве 1.5–2 ат. % было обнаружено методом ЭДРС.

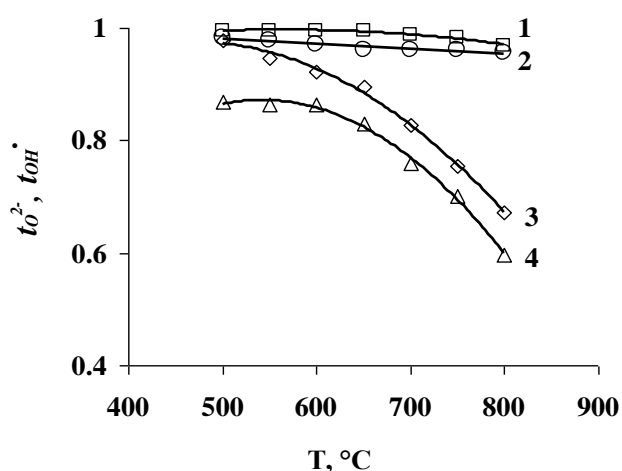


Рисунок 12 – Числа переноса ионов и протонов в образце SZY0.98: 1 - ионов кислорода в условиях воздух/водород в массивном образце; 2 - ионов кислорода в условиях воздух/водород в пленке; 3 - ионов кислорода в условиях воздух/аргон в массивном образце; 4 – протонов во влажном воздухе в массивном образце

На рисунке 13 представлены вольтамперные и мощностные характеристики ячеек с массивным и пленочным электролитом SZY0.98, измеренные в условиях работы топливного элемента (воздух-водород). Мощность ячейки с пленочным электролитом почти втрое выше, чем ячейки с массивным электролитом (соответственно 0.85 и 0.34 мВт/см² при 700 °С, Рисунок 13 а) благодаря более низким омическим потерям. Для сравнения на рисунке 13 б представлены данные для топливных ячеек с пленочными электролитами SZY0.98 и $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на несущих никель-керметных анодах

[5]. Анализ потерь в топливной ячейке с пленочным электролитом, проведенный в работе [5], показал, что доминирующими являются потери, связанные с поляризацией несущего электрода. Для снижения поляризационного сопротивления необходимо оптимизировать состав и микроструктуру несущего электрода.

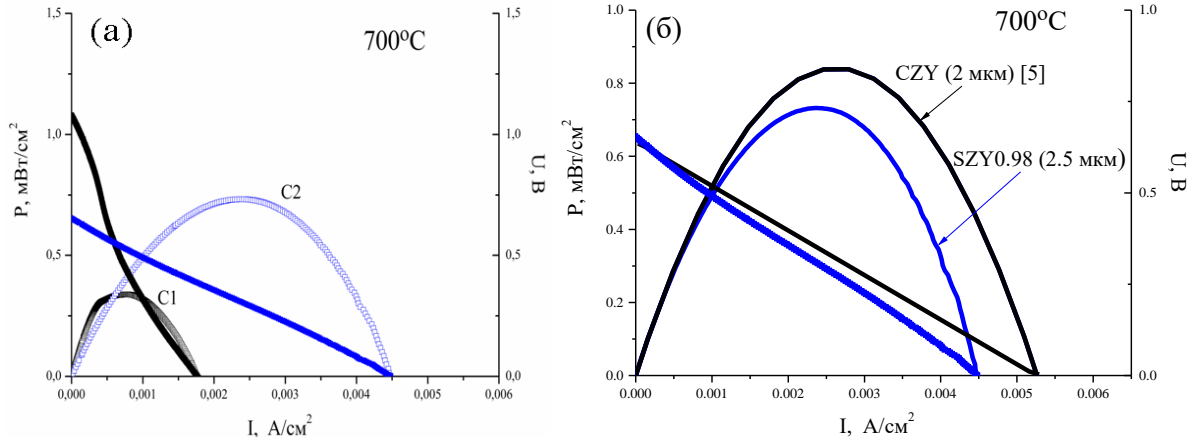


Рисунок 13 – Вольтамперные и мощностные характеристики топливных ячеек при 700 °С: а – с массивным и пленочным электролитом SZY0.98, б – с пленочными электролитами CZY [5] и SZY0.98

На основе данных импеданса и НРЦ для концентрационной ячейки при двух градиентах pO_2 (воздух/аргон и воздух/водород) возможно определение общей (σ_{tot}), кислород-ионной ($\sigma_{O^{2-}}$), дырочной (σ_h) и электронной (σ_e) проводимостей электролита при любых pO_2 , следующим образом. Полная проводимость акцепторно-допированных оксидов описывается следующим выражением:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{O^{2-}} + \sigma_{ho} \cdot pO_2^{1/4} + \sigma_{eo} \cdot pO_2^{-1/4}, \quad (6)$$

где σ_{ho} и σ_{eo} – проводимость электронных дырок и электронов при $pO_2 = 1$ атм.

В окислительной области (воздух/аргон) среднюю проводимость мембраны, разделяющей воздух и аргон, можно выразить следующим образом:

$$\bar{\sigma}_{tot}(air / Ar) = \sigma_{O^{2-}} + \frac{\sigma_{ho} \cdot \int_{pO_2(Ar)}^{pO_2(air)} pO_2^{1/4} dpO_2}{pO_2(air) - pO_2(Ar)}. \quad (7)$$

Значение $\sigma_{O^{2-}}$ может быть получено из соотношения:

$$\bar{t}_{O^{2-}}(air / Ar) = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\bar{\sigma}_{tot}(air / Ar)}, \quad (8)$$

где $\bar{t}_{O^{2-}}(air / Ar)$ – среднее число переноса ионов кислорода в мембране.

Используя известные значения σ_{O_2} и $\bar{\sigma}_{tot}(air / Ar)$, рассчитаем σ_{ho} :

$$\sigma_{ho} = \frac{(\bar{\sigma}_{tot}(air / Ar) - \sigma_{O_2}) \cdot \Delta p_{O_2}}{\int_{p_{O_2,Ar}}^{p_{O_2,air}} p_{O_2}^{1/4} dp_{O_2}}, \quad (9)$$

где $\Delta p_{O_2} = p_{O_2}(air) - p_{O_2}(Ar) = 0.21 - 10^{-4} \approx 0.21$ атм.

Далее можно рассчитать параметр σ_{eo} , используя значение $\bar{\sigma}_{tot}(air / H_2)$, полученное из годографа импеданса концентрационной ячейки в условиях воздух/водород, с помощью следующего уравнения:

$$\sigma_{eo} = \frac{(\bar{\sigma}_{tot}(air / H_2) - \sigma_{O_2}) \cdot \Delta p - \sigma_{ho} \int_{p_{O_2,H_2}}^{p_{O_2,air}} p_{O_2}^{1/4} dp}{\int_{p_{O_2,H_2}}^{p_{O_2,air}} p_{O_2}^{-1/4} dp}. \quad (10)$$

Теперь, при известных параметрах σ_{ho} , σ_{eo} и величине σ_{O_2} , с помощью уравнения (6) можно рассчитать проводимость SZY0.98 при любом значении p_{O_2} в интервале воздух-водород. На Рисунке 14 представлены расчетные зависимости общей проводимости SZY0.98 от p_{O_2} , а также проводимость керамики SZY0.98, измеренная методом импеданса на воздухе и во влажном водороде. Хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных, свидетельствует о корректности описанного способа определения проводимости.

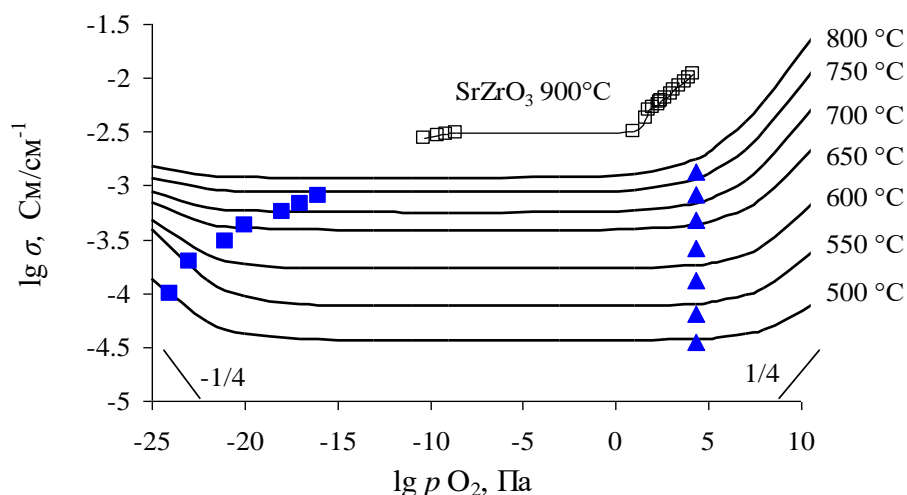


Рисунок 14 – Общая проводимость керамики SZY0.98 в зависимости от $\lg p_{O_2}$ при температурах 500–800 °C. Закрашенными символами отмечены экспериментально полученные зависимости проводимости во влажном воздухе и во влажном водороде ($p_{H_2O} = 3365$ Па). Незакрашенные квадраты – данные для состава SrZrO_3 [10]

ВЫВОДЫ

1. Установлены оптимальные характеристики растворов для получения плотных пленок цирконатов кальция и стронция на пористых подложках химическим растворным методом. При использовании спиртово-водных солевых растворов содержание воды не должно превышать 8 об.%. Введение в раствор органических загустителей (ПВБ, ДАКМ) с целью увеличения вязкости нецелесообразно, так как приводит к образованию пор и микротрещин в пленке. Оптимальная вязкость раствора (5.5 мПа·с) достигается при добавлении порошка-прекурсора, полученного из аналогичного солевого раствора, в количестве 1 г на 40 мл раствора.
2. Впервые показано, что растворимость иттрия в цирконате стронция составляет 2 мол.%. Поверхность образцов обеднена стронцием и иттрием, и наблюдается образование нанозерен примесной фазы – диоксида циркония, допированного иттрием, в недопированном цирконате – диоксида циркония. Дефицит стронция способствует увеличению размера зерен в поликристаллических образцах.
3. Установлено, что нестехиометрия по стронцию и допирование иттрием оказывают существенное влияние на проводимость цирконата стронция. Наибольшие значения проводимости $\text{Sr}_x\text{ZrO}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.94-1.02$) получены при содержании стронция $x = 0.98$. При допировании иттрием проводимость возрастает до двух порядков величины. Предложена модель образования дефектов, предполагающая распределение иттрия по позициям как циркония, так и стронция. Рост проводимости $\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ с увеличением влажности указывает на наличие протонной проводимости.
4. Установлено, что проводимость пленок цирконатов кальция и стронция, осажденных на подложках STF, 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 – в пленках $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с размером зерна 100–300 нм проводимость выше ($5.6 \cdot 10^{-6}$ См/см при 500 °С) и лимитируется переносом заряда в объеме зерен, а в пленках с зерном 50–100 нм ($2.2 \cdot 10^{-6}$ См/см при 500 °С) – переносом через межзеренные границы.

5. Изучена природа переноса заряда в массивном и пленочном твердооксидном электролите на основе цирконата стронция $\text{Sr}_{0.98}\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$. В режиме работы топливного элемента (воздух/водород) при температуре 600 °С числа переноса ионов достигают 0.99 и 0.97 соответственно для керамического образца и пленочной мембраны толщиной 2.5 мкм на несущем Ni-керметном аноде. Во влажном воздухе перенос заряда осуществляется в основном протонами – число переноса протонов составляет 0.87 при температурах 500–600 °С на воздухе в условиях градиента $p\text{H}_2\text{O}$ (40 Па – 4240 Па).

6. Предложен способ определения проводимости твердооксидного электролита в широком интервале $p\text{O}_2$ без прямых измерений, 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.

Список цитированной литературы:

1. Medvedev D. BaCeO₃: Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Podias, A. Demin, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. – P. 72-129.
2. Kreuer K.D. Fast proton transport in solids / K.D. Kreuer // Journal of Molecular Structure. – 1988. – V. 177. – P. 265-276.
3. Dunyushkina L.A. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO₃ Electrolyte film on a Porous SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Substrate / L.A. Dunyushkina, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 202. – P. 39-46.
4. Chen C.-T. Thermionic emission of protons across a grain boundary in 5 mol% Y-doped SrZrO₃, a hydrogen pump / C.-T. Chen, S.K. Kim, M. Ibbotson, A. Yeung, S. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 12432-12437.
5. Куимов, В.М. Гетеросистема «пленочный электролит CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}/ композитный электрод»: взаимодействие и свойства: дис...канд. хим. наук: 02.00.05 / Куимов Владимир Михайлович. – Екатеринбург, 2018. – 146 с.
6. Lyagaeva J. Improved ceramic and electrical properties of CaZrO₃-based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method / J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demina, I. Animitsa, P. Tsiakaras // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 7184-7192.
7. Dudek M. Ceramic electrolytes based on (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.9}Y_{0.1})O₃ solid solution / M. Dudek, M. Bućko // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2010. – V. 14. – P. 565–570.
8. Heras-Juaristi G. Effect of sintering conditions on the electrical-transport properties of the SrZrO₃-based protonic ceramic electrolyser membrane / G. Heras-Juaristi, D. Perez-Coll, G.C. Mather // Journal of Power Sources. – 2016. – V. – 331. – P. – 435-444.
9. Liu M. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes / M. Liu, H. Hu // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – V. 143. – P. L109-L112.
10. Labrincha J.A. Protonic and oxygen-ion conduction in SrZrO₃-based materials / J.A. Labrincha, F.M.B. Marques, J.R. Frade // Journal of materials science. – 1995. – V. 30. – P. 2785-2792.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Dunyushkina L. Effect of A-Site Nonstoichiometry on Defect Chemistry and Electrical Conductivity of Undoped and Y-Doped SrZrO₃ / L. Dunyushkina, **A. Khaliullina**, A. Meshcherskikh, A. Pankratov, D. Osinkin // *Materials*. 2019. – V. 12. – P. 1258
2. **Халиуллина А.Ш.** Влияние характеристик раствора на морфологию пленочного электролита на основе SrZrO₃ при химическом растворном осаждении / **Халиуллина А.Ш.**, Панкратов А.А., Дунюшкина Л.А // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – № 8. – С. 1132-1138.
3. **Халиуллина А.Ш.** Получение пленочного электролита на основе цирконата кальция на пористом электроде химическим жидкофазным методом / **А.Ш. Халиуллина**, Л.А. Дунюшкина // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 10. – В. 10. – С. 1359-1364.
4. Дунюшкина Л.А. Влияние спекающей добавки Al₂O₃ на электропроводность протонного электролита CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-α} / Л.А. Дунюшкина, А.Н. Мещерских, **А.Ш. Халиуллина**, В.Б. Балакирева, А.А. Панкратов // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – С. 1506-1512.
5. Dunyushkina L.A. Influence of modification of chemical solution deposition on morphology and conductivity of CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} films / L.A. Dunyushkina, **A.Sh. Khaliullina**, V.M. Kuimov, D.A. Osinkin, B.D. Antonov, A.A. Pankratov // *Solid State Ionics*. – 2019. – V. 329. – P. 1-7.
6. Куимов В.М. Электрохимические характеристики топливных ячеек с пленочным электролитом CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} на несущем никель-керметном аноде / В.М. Куимов, **А.Ш. Халиуллина**, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина // *Электрохимия*. – 2019. – Т. 55. – С. 864 – 872.
7. **Халиуллина А.Ш.** Химический синтез и гранулометрический состав порошков / **А.Ш. Халиуллина**, В.М. Куимов, С.А. Беляков, Л.А. Дунюшкина // *Журнал прикладной химии*. – 2017. – Т. 90. – С. 279-285.

Патент

Дунюшкина Л.А. Патент РФ «Способ получения плёночного твёрдого электролита» / Л.А. Дунюшкина, **А.Ш. Халиуллина**, В.М. Куимов. № 2643152. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. Приоритет 04.05.17.

Тезисы докладов

1. Халиуллина А.Ш. Проводимость и числа переноса в пленках протонного электролита Sr_{0.98}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} / Халиуллина А.Ш., Куимов В.М., Дунюшкина Л.А. // Сборник тезисов в 6 томах «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» Том 3. – 2019. С. 446.
2. Халиуллина А.Ш. Электропроводность пленок CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}, полученных модифицированным химическим жидкофазным методом / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 14-й Конференции с международным участием (физикохимические проблемы возобновляемой энергетики). – Черногловка. – 2018. С. 122.
3. Мещерских А.Н. Влияние нестехиометрии стронция на микроструктуру и электропроводность протонных электролитов Sr_{1-x}Zr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} / А.Н. Мещерских, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 14-й Конференции с международным участием (физикохимические проблемы возобновляемой энергетики). – Черногловка. – 2018. С. 110.
4. Куимов В.М. Влияние диффузионного взаимодействия между плёночным электролитом CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} и несущим Ni-керметным анодом на характеристики топливного элемента / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 14-й Конференции с международным участием (физикохимические проблемы возобновляемой энергетики). – Черногловка. – 2018. С. 106.
5. Халиуллина А.Ш. Химический синтез и гранулометрический состав порошков CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 770–773.

6. Халиуллина А.Ш. Проводимость плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на композитном электроде $\text{Ni-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 766–769.
7. Куимов В.М. Синтез, морфология и электропроводность плёночного протонного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на пористых электродах / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы первой международной конференции по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов). – Екатеринбург. – 2017. – С. 407–408.
8. Халиуллина А.Ш. Исследование катионного состава плёнкообразующего раствора на основе CaZrO_3 / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы 26-ой Российской молодёжной научной конференции, посвящённой 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова. – Екатеринбург. – 2016. – С. 344.
9. Халиуллина А.Ш. Получение плёночного электролита на композите $\text{Pd-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов // Тезисы 22-ого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. – 2016 – С. 448.
10. Duniyushkina L.A. Characterization of $\text{CaZrO}_3\text{-Me}$ (Me = Fe, Ni, Cu and Pd) composites as electrode materials for SOFC / L.A. Duniyushkina, V.M. Kuimov, A.Sh. Khaliullina. // Abstracts of 18-th International conference on solid state protonic conductor. – Oslo – 2016. – P. 179. 18.
11. Халиуллина А.Ш. Осаждение и электропроводность плёнок электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на пористых композитных электродах $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}/\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов, А.С. Фарленков, С.В. Плаксин, Л.А. Дунюшкина. // Тезисы 3-ей всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» – Черногловка. – 2015. – С. 42–43
12. Халиуллина А.Ш. Исследование тонких плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ на керамических подложках $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ / А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов // Тезисы 15-ой Международной научно-технической школы-семинара металлословедов-молодых учёных. – Екатеринбург. – 2014. – С. 99–101.
13. Kuimov V.M. Deposition of thin films $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ on porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ substrates / V.M. Kuimov, A.Sh. Khaliullina, L.A. Duniyushkina // Abstracts of 11-th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport. – Gdansk – 2014. P. 120.
14. Куимов В.М. Морфология плёнок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, осаждённых из жидких растворов / В.М. Куимов А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина // Тезисы 12-ого совещания с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела». – Черногловка. – 2014. – С. 167.