

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Халиуллиной Адели Шамильевны
«Особенности переноса заряда в керамических и пленочных материалах на
основе цирконатов стронция и кальция»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.05 – «Электрохимия»

В настоящее время значительные усилия исследователей направлены на разработку электрохимических методов получения электроэнергии. В этом плане большое внимание уделяется разработке экологических энергоустановок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), работающих с высоким КПД и использующих различные виды топлива. Однако создание таких устройств требует комплексного решения многих исследовательских материаловедческих задач: поиск новых и модификация известных материалов электродов, электролитов, интерконнекторов. В этом ряду находится и проблема исследования протонпроводящих оксидов в качестве электролитных материалов. В связи с этим диссертационная работа А.Ш. Халиуллиной, несомненно, является актуальной, поскольку в ней детально исследуются вопросы, связанные с разработкой технологий изготовления и исследовании электрохимических характеристик пленочных ТОТЭ, которые имеют большие перспективы для миниатюризации и использования в портативных устройствах. В настоящее время протонпроводящие оксиды представляют широкий интерес в качестве электролитных материалов для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) благодаря низкой энергии активации и достаточно высокой ионной проводимости.

Диссертационная работа Халиуллиной Адели Шамильевны направлена на оптимизацию химического жидкофазного способа получения пленочных электролитов и исследование транспортных свойств массивных и пленочных мембран на основе цирконатов стронция и кальция.

Диссертационная работа включает введение, шесть глав, выводы, список сокращений и условных обозначений и список цитируемой литературы из 170 наименований. Материал изложен на 139 страницах, содержит 8 таблиц и 79 рисунков. В диссертации обоснована актуальность тематики, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и его публикационной активности. Обозначенная автором работы цель успешно достигнута; получены интересные результаты, отличающиеся научной новизной.

Выбор объектов исследования обусловлен их необходимыми для решения поставленных задач свойствами, поскольку для применения электролита в качестве пленочной мембраны ТОТЭ требуется высокая химическая и структурная устойчивость в широком диапазоне парциальных давлений кислорода, стойкость к воздействию углекислого газа и водяного пара. Для получения пленочных образцов использован химический жидкофазный метод. Его преимущество перед другими методами получения пленок (испарение с последующей конденсацией, послойное атомное конструирование и т.д.) обладает рядом доказанных в предыдущих исследованиях преимуществ. Этот метод гарантирует гомогенное пространственное распределение атомов по толщине пленки сложного состава, использование сравнительно низких температур, простое, не требующее дорогостоящего оборудования, аппаратное оформление.

Для решения поставленных экспериментальных задач в работе использованы апробированные, высокоинформативные и точные методы определения фазового состава, структуры и свойств, реализованные на современном оборудовании: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, метод импедансной спектроскопии. Выбор современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и анализа экспериментальных данных является обоснованным и позволяет считать полученные результаты достоверными. Таким образом, ценность подхода, развиваемого в диссертации А.Ш. Халиуллиной, состоит в получении всесторонней и системной информации по закономерностям формирования и транспортным свойствам массивных и пленочных мембран на основе цирконатов стронция и кальция. Полученные результаты и разработанная автором методология исследования могут быть применены в практике конструирования электрохимических источников.

Из наиболее значимых и интересных результатов отмечу следующие. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей влияния характеристик солевых растворов, используемых для получения пленок цирконатов кальция и стронция, на морфологию пленки. Выявлено влияние нестехиометрии на электропроводность цирконата стронция. Установлен предел растворимости иттрия в цирконате стронция - около 2 ат.%, что снимает ряд противоречий, имеющих в литературе. Очень интересными являются исследования диффузионного взаимодействия между пленочным электролитом на основе цирконата стронция и несущим электродом, которое приводит к уменьшению энергии активации проводимости пленки. Впервые измерены числа переноса ионов кислорода и протонов в керамической и

пленочной мембранах на основе цирконата стронция. В плане обработки полученных результатов автором диссертации впервые предложен способ расчета проводимости твердооксидного электролита в зависимости от парциального давления кислорода из данных по средним числам переноса и проводимости мембраны при двух градиентах pO_2 .

Несомненную практическую ценность работы составляют полученные результаты по оптимизации процесса получения пленочных электролитов на пористых несущих электродах методом химического растворного осаждения, демонстрация принципиальной возможности использования оксида $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ со смешанной электрон-ионной проводимостью и никельсодержащего композита в качестве материалов несущих электродов для пленочных мембран на основе цирконата стронция для применения в ТОТЭ.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие **вопросы:**

1. Чем объясняется более высокая проводимость объема зерна по сравнению с переносом заряда по поверхности в исследуемых оксидах? Универсально ли наблюдаемое явление для случая поликристаллических материалов?
2. Возможно ли получение крупнокристаллических пленок химическим жидкофазным методом с меньшим числом межзеренных границ и более высокой проводимостью?
3. Как связаны газоплотность пленки и газовой концентрационной ячейки в целом и измеряемые числа переноса?
4. В работе показано, что плотность мощности топливных ячеек с пленочным электролитом из цирконата стронция на несущем никель-керметном аноде невысока. Каковы возможные пути решения этой проблемы?

Кроме того, следует отметить, что не указаны погрешности определения содержания элементов в исследуемых образцах, проводимости, чисел переноса.

В целом следует отметить, что работа написана хорошим языком, выводы аргументированы, результаты доказательны. Диссертационная работа А.Ш. Халиуллиной представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике, полученные экспериментальные результаты достоверны, содержат научную новизну и практическую значимость. Тематика диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.05 – «Электрохимия». Автореферат правильно отражает содержание

диссертации, основные результаты работы опубликованы в печати. Основные результаты опубликованы в научных журналах из списка ВАК (7 публикаций), доложены на многих российских и международных конференциях. Практическую важность работы подтверждает наличие патента. Автореферат отражает суть и содержание диссертации.

Диссертация А.Ш. Халиуллиной является научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача, имеющая значение для развития электрохимии твердооксидных электролитов: изучено влияние нестехиометрии стронция на электропроводность SrZrO_3 , установлено влияние морфологии пленочного электролита и диффузионного взаимодействия с материалом несущего электрода на транспортные свойства пленочных цирконатов кальция и стронция.

По актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы и научной значимости результатов диссертация удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении учёных степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г № 335), предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
лаборатории оксидных систем ФГБУН
Института химии твердого тела
Уральского отделения РАН


Красненко Татьяна Илларионовна

Почтовый адрес:
620990, г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91
тел. (343) 362-33-03
krasnenko@ihim.uran.ru

Подпись Красненко Т.И. удостоверяю:
Ученый секретарь Института химии
твердого тела УрО РАН,
кандидат химических наук




Богданова Е.А.

17.03.2020