

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **12 октября 2016 г., № 14**
о присуждении **Лягаевой Юлии Георгиевне**, гражданке РФ,
ученой степени кандидата **химических** наук.

Диссертация «Протонпроводящие материалы на основе $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$: синтез, свойства и применение» по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите **26 июля 2016 г., протокол № 12** диссертационным советом Д 004.002.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Лягаева Юлия Георгиевна, 1991 года рождения, в 2013 г. окончила Институт материаловедения и металлургии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», в 2016 г. – очную аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН. Работает **младшим научным сотрудником** в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН. **Диссертация выполнена** в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук Медведев Дмитрий Андреевич, старший научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. ***Патракеев Михаил Валентинович***, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем.

2. *Кочетова Надежда Александровна*, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры неорганической химии Института естественных наук и математики, *дали положительные отзывы на диссертацию.*

Ведущая организация – *ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*, г. Новосибирск – в своём положительном заключении, подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории неравновесных твердофазных систем Пономаревой Валентиной Георгиевной, указала, что в диссертационной работе решена научная задача, важная для развития электрохимии твердооксидных полупроводников: установлены закономерности изменения функциональных свойств материалов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от состава и показана принципиальная возможность их применения в качестве электролитов для электрохимических устройств.

Соискатель имеет 34 опубликованные научные работы, 23 из них – по теме диссертации общим объемом 5,55 печатных листов, в том числе **9 статей** в журналах, рекомендованных ВАК, и 14 публикаций в материалах и тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Авторский вклад в опубликованных работах составляет не менее 50%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Medvedev D. Sulfur and carbon tolerance of $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$ proton-conducting materials / D. Medvedev, J. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 273. – P. 716–723.

2. Lagaeva J. Insights on thermal and transport features of $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting materials / J. Lagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 278. – P. 436–444.

3. Kalyakin A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, A. Volkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 231. – P. 175–182.

4. Medvedev D. A tape calendering method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G.

Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta.* – 2016. – V. 210. – P. 681-688.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Доктор физико-математических наук **Емелин А.В.**, профессор кафедры фотоники Санкт-Петербургского государственного университета. Задан вопрос:

– Почему для сенсора выбран состав с низкой стабильностью в CO_2 и H_2S средах?

2. Кандидат химических наук **Пийр И.В.**, ведущий научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения, Института химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар:

– Влияет ли изменение степени окисления Се на транспортные свойства образцов?

– Какая информация получена с помощью термогравиметрического анализа?

3. Dr **Aleksandar Radojkovic**, research fellow of Institute for multidisciplinary research of University of Belgrade, Serbia:

– Влияет ли содержание Zr на зернограничную и объемную проводимость?

– Может ли Y быть заменен другими допантами?

4. PhD **Aleksey Yaremchenko**, principal researcher, Department of Materials and Ceramics Engineering CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portuga:

– Влияет ли содержание спекающих добавок на транспортные свойства образцов?

– Интересно было бы разделить ионную проводимость на парциальные.

– Наличие схемы водородного сенсора было бы желательным в автореферате.

5. Dr **Abul Kalam Azad**, research coordinator, chemical and Process Engineering Faculty of Integrated Technologies, Universiti Brunei Darussalam. Без вопросов и замечаний.

6. Кандидат химических наук **Волкова А.В.**, доцент кафедры коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного университета:

– Почему выбраны различные электролиты для топливного элемента и сенсора?

– На основе каких исследований выбран катодный материал?

– С чем связано резкое снижение проводимости при переходе от окислительной атмосферы к восстановительной?

7. Кандидат химических наук **Калинина Л.А.**, профессор кафедры неорганической и физической химии Вятского государственного университета:

– Как осуществляли разделение проводимости на парциальные составляющие?

8. Доктор технических наук **Кийко В.С.**, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров департамента строительного материаловедения Уральского федерального университета, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

9. Доктор физико-математических наук **Титова С.Г.**, заведующий лаборатории статики и кинетики процессов Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Желательно подтвердить влияние гидратации/дегидратации на термическое расширение образцов методом ТГ-ДСК анализа.

10. Доктор химических наук **Немудрый А. П.**, заместитель директора Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск:

– Мало уделено внимания, влиянию кислородной стехиометрии на свойства материалов.

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Официальные оппоненты Патракеев М.В. и Кочетова Н.А. являются высококвалифицированными специалистами в области создания новых перспективных твердооксидных ионных и смешанных ионно-электронных полупроводников, изучения их структурных особенностей, физико-химических и электрохимических свойств. В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН ведутся систематические исследования различных ионных систем, в том числе протонных электролитов, функционирующих в низкотемпературном диапазоне.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан модифицированный цитрат-нитратный метод синтеза материалов на основе $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$, позволяющий получать однофазные и плотные керамические образцы при температуре спекания 1450°C , что на $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ниже, чем при использовании стандартного твердофазного метода;

предложен подход к выбору электролитов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ с оптимальной комбинацией свойств для применения в конкретных электрохимических устройствах на основе учета установленных закономерностей изменения фазового состава, химической стабильности и величин термического коэффициента линейного расширения, общей и ионной проводимости в зависимости от содержания циркония;

доказана перспективность применения электролитов на основе церато-цирконатов бария в среднетемпературных электрохимических устройствах на примере единичных ячеек твердооксидного топливного элемента и водородного сенсора.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что при замещении церия цирконием в материалах $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ происходит повышение симметрии кристаллической структуры перовскита, уменьшение общего и свободного объема элементарной ячейки, что приводит к уменьшению средних значений термического коэффициента линейного расширения, исчезновению связанного с фазовым переходом излома на дилатометрических кривых, а также к снижению общей проводимости образцов и возрастанию доли дырочной составляющей;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных взаимодополняющих методов исследования: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, четырехзондовый метод измерения проводимости в зависимости от температуры и парциальных давлений газовых компонентов, а также электрохимические методы исследования свойств твердооксидного топливного элемента и водородного сенсора;

раскрыта природа проводимости в исследованных материалах, для которых характерен смешанный ионно-электронный перенос в окислительных условиях, ионный – в восстановительных и преимущественно ионный в случае их применения в ячейке твердооксидного топливного элемента с разделенными газовыми пространствами, в одном из которых задана окислительная, а в другом – восстановительная атмосфера;

изучена химическая стабильность материалов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в атмосферах с большим содержанием H_2O , CO_2 и H_2S и предложена оригинальная гипотеза о большей устойчивости фаз с высокой симметрией.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики:

создана с применением метода совместной прокатки пленок электрохимическая ячейка твердооксидного топливного элемента $\text{Ni-BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} | \text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} (30\text{мкм}) | \text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ с газоплотным электролитом,

напряжение разомкнутой цепи которой на 80–120 мВ превышает мировые аналоги, а удельная мощность сопоставима с ними;

разработана оригинальная конструкция работающего в амперметрическом и потенциометрическом режимах водородного сенсора на основе электролита $\text{BaCe}_{0,7}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ для анализа газовых смесей при температуре 450–550 С и содержании водорода 0,1–10 об. %.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты *получены* на сертифицированном оборудовании – дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, электронном микроскопе JEOL JSM-5900LV, синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter® (Netzsch), дилатометре, оснащённом цифровым измерителем «Тесатроник ТТ-80», установке для измерения проводимости с регулятором Zirconia-318, цифровых мультиметрах В-7-77 и Щ-300, вольтметре В7-38, источнике питания Б5-78/6, запоминающем осциллографе С9–8;

показана воспроизводимость результатов измерений в многочисленных сериях однотипных экспериментов и корреляция между результатами, полученными разными методами;

установлено качественное согласие полученных данных с фрагментарными литературными сведениями по свойствам материалов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературы и проведении синтеза, аттестации материалов, основных экспериментов, математической обработки полученных результатов, а также в подготовке публикаций и апробации результатов исследований на научных мероприятиях.

В соответствии с паспортом специальности **02.00.05** – «Электрохимия» в работе изучены транспортные свойства конденсированных ионных систем (твёрдых электролитов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) и процессы на границах раздела фаз с участием заряженных частиц в твердооксидном топливном элементе и водородном сенсоре.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии твердооксидных протонпроводящих электролитов научная задача: установлены закономерности изменения функциональных свойств материалов $\text{BaCe}_{0,8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от концентрации циркония и показана возможность их применения в качестве электролитов для твердооксидного топливного элемента и водородного сенсора.

На заседании 12 октября 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Лягаевой Ю.Г. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени 18, против присуждения ученой степени 0, недействительных 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

13.10.2016