

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01,

СОЗДАННОГО НА БАЗЕ

ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 20 декабря 2017 г., № 11

О присуждении **Дунюшкиной Лилии Адиевны** ученой степени  
доктора химических наук.

Диссертация «Химическое осаждение и свойства пленочных твердооксидных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция» по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите 18 сентября 2017 г., протокол № 6, диссертационным советом Д 004.002.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Дунюшкина Лилия Адиевна 1968 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Термодинамические и кинетические аспекты перехода электронов и ионов через межфазовые границы МХ/Х и М/МХ (М – металл, Х – металлоид)» защитила в 1995 году в Специализированном Совете К063.78.01, созданном на базе Уральского государственного университета им. А.М. Горького,

работает старшим научным сотрудником лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Бамбуров Виталий Григорьевич**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, лаборатория химии соединений редкоземельных элементов, главный научный сотрудник;

2. **Марков Вячеслав Филиппович**, доктор химических наук, профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра физической и коллоидной химии, заведующий;

3. **Титов Александр Натанович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов Уральского отделения РАН, лаборатория нанокompозитных мультиферроиков, ведущий научный сотрудник; *дали положительные отзывы о диссертации.*

**Ведущая организация** ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, в своём положительном заключении, подписанном Букун Надеждой Герасимовной, доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории ионики твердого тела, и Добровольским Юрием Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией ионики твердого тела, указала, что совокупность полученных диссертантом экспериментальных результатов и разработанных теоретических положений можно квалифицировать как научное достижение в области получения и исследования свойств пленочных твердооксидных электролитов.

Соискатель имеет 96 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 85 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликованы **20** статей общим объемом 35 печатных листов и получен **1** патент. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50%. Сведения о публикациях, приведенные в диссертации, достоверны. Наиболее значимые научные работы:

1. Dunyushkina, L.A. Deposition and characterization of Y-doped  $\text{CaZrO}_3$  electrolyte film on a porous  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  substrate / **L.A. Dunyushkina**, A.A. Pankratov, V.P. Gorelov, A. Brouzgou, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 202. – P. 39–46.

2. Dunyushkina, L.A. Electrical conductivity of  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  films deposited from liquid solutions / **L.A. Dunyushkina**, S.V. Smirnov, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 18385–18391.

3. Dunyushkina, L.A. The across-plane conductivity and microstructure of  $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  thin films / **L.A. Dunyushkina**, S.V. Smirnov, S.V. Plaksin, V.M. Kuimov, V.P. Gorelov // *Ionics*. – 2013. – V. 19. – P. 1715–1722.

4. Dunyushkina, L.A. High temperature electrical behavior of  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-d}$  ( $x = 0 - 0.5$ ). Oxygen-ion, electronic and proton conductivity / **L.A. Dunyushkina**, V.P. Gorelov // Solid State Ionics. – 2013. – V. 253. – P. 169–174.

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1. Доктор физико-математических наук **Коршунов И.Г.**, заведующий лабораторией высокотемпературных измерений Института теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург. Сделаны замечания:

- Нет оценки погрешностей при определении толщин пленок.
- В какой атмосфере отжигали пленки, изменялся ли при этом их состав?

2. Доктор химических наук **Красненко Т.И.**, ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Что такое «благоприятные условия» для прикрепления частиц к подложке?
- Как влияют вязкость и число нанесений раствора на газопроницаемость пленки?
- Почему в  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  вакансии кислорода образуются в позициях O(8)?

3. Доктор химических наук **Кузнецов С.А.**, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты:

- Как влияет диффузия на движение границы подложка-покрытие и ресурс?
- Какова причина расхождения ионной проводимости  $\text{CaTi}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  с модельной?
- Получение корректной зависимости  $d \sim t^{2/3}$  требует большего числа данных.
- В табл.2 неточно указана толщина пленки с энергией активации  $40 \pm 2$  кДж/моль.

4. Доктор химических наук **Попова С.С.**, профессор кафедры «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А.Гагарина:

- Будут ли работать Ваши пленки в ТОТЭ при еще более низких температурах?
- Как обеспечивалась равномерность толщины пленок при осаждении?

5. Доктор химических наук **Пономарева В.Г.**, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск:

- Почему энергия активации проводимости уменьшается с толщиной пленки?
- Какова точность определения чисел переноса ионов?
- Как влияет взаимная диффузия на состав и электропроводность электрода?
- Возможно ли снижение напряжения за счет проницаемости пленки?
- Какова точность определения газопроницаемости пленочного электролита?
- Выводы желательно сформулировать лаконичнее и в общем виде.

6. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук **Балакирев В.Ф.**, главный научный сотрудник Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Насколько общими являются закономерности осаждения пленок из растворов?
- Не приведены эквивалентные схемы при обсуждении импеданса.
- Как рассчитаны числа переноса в пленке электролита на несущем электроде?
- Как влияет взаимная диффузия на ресурс пленочных топливных элементов?
- Неточны некоторые выражения.

7. Доктор физико-математических наук **Биккулова Н.Н.**, заместитель заведующего кафедрой общей и теоретической физики Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета:

- На спектрах импеданса не представлены эквивалентные электрические схемы.
- Подпись к рисунку 6 в автореферате дублирует подпись к рисунку 5.

8. Доктор химических наук **Собянин В.А.**, главный научный сотрудник Института катализа СО РАН, г. Новосибирск:

- Не приведены результаты испытаний ячеек с пленочными электролитами в режиме работы топливного элемента.

9. Доктор физико-математических наук **Кривобоков В.П.**, заведующий кафедрой экспериментальной физики Национального исследовательского Томского политехнического университета: без вопросов и замечаний.

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

Оппоненты являются признанными специалистами в области синтеза, структуры и транспортных свойств твердых оксидов (В.Г. Бамбуров); химического осаждения и свойств пленок полупроводниковых материалов (В.Ф. Марков), физики твердого тела (А.Н. Титов). Фундаментальные и прикладные исследования ведущей организации в области разработки функциональных материалов с новыми характеристиками высоко оценены мировым научным сообществом.

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

*разработана* методика получения газоплотных оксидных пленок химическим осаждением из растворов с последующим отжигом, отличительными особенностями которой является возможность создания оксидных слоев сложного катионного состава на подложках произвольной формы и пористости при температурах на 400-600° ниже по сравнению с вакуумными и порошковыми методами;

*предложен* новый подход к созданию пленочных мембран для электрохимических устройств, заключающийся в модифицировании их свойств при помощи диффузионного легирования ионами несущего электрода, что может приводить к уменьшению общего сопротивления электролита за счет снижения сопротивления межзеренных границ;

*доказано* влияние кристаллографической ориентации подложки на микроструктуру и физико-химические свойства пленки на примере  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , осажденного на монокристаллы электролита YSZ с различной ориентацией поверхности: в ряду (111), (100), (110) увеличивается средний размер зерна в пленке от 150 до 500 нм, возрастает ее твердость, почти на порядок увеличивается электропроводность.

**Теоретическая значимость исследования заключается в том, что**

*доказано*, что при замещении ионов  $\text{Ti}^{4+}$  трехвалентными примесями в титанатах щелочноземельных металлов максимум ионной проводимости при концентрации примеси  $\approx 20$  мол.% обусловлен оптимальным соотношением числа разупорядоченных вакансий и подвижных ионов кислорода.

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных методов – рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, наноиндентирование, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, вибрационная вискозиметрия, измерение электропроводности на постоянном токе, в том числе с применением блокирующих электродов, и методом электрохимического импеданса, измерение чисел переноса с применением газовых концентрационных ячеек;

*изучены* этапы роста пленок при осаждении из растворов и эволюция их микроструктуры под влиянием пост-синтетического отжига: зарождение пленки протекает по островковому механизму, синтезированная при температуре 1000°C пленка состоит из кристаллитов размером 50-100 нм, которые в ходе отжига изотропно растут до достижения размера, равного толщине пленки, после чего дальнейший рост протекает в плоскости пленки;

*раскрыты* причины снижения мощности топливных ячеек с несущим электродом  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , связанные с замедленным транспортом кислорода в титанате стронция и сопряженными поляризационными потерями.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*разработаны* способы измерения поперечного сопротивления пленок электролитов на ионопроводящих подложках на основе результатов импедансной спектроскопии и определения толщины пленки с помощью наноиндентирования;

*определены* варианты модификации метода осаждения из растворов, основанные на увеличении концентрации и (или) вязкости растворов и приводящие к существенному сокращению числа операций при получении газоплотных пленок;

*предложено* для уменьшения поляризационных потерь в топливных элементах с пленочным электролитом использовать несущий электрод двухслойной структуры, в которой контактирующий с электролитом тонкий функциональный слой формируется на пористом слое, обеспечивающем механическую прочность и транспорт газов к функциональному слою.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на сертифицированном оборудовании (дифрактометры ДРОН-3 и D-MAX 2200, растровые электронные микроскопы JSM 5900LV и MIRA 3 LMU с приставками для элементного анализа INCA Energy 200, трибоиндентор TI 900, вискозиметр SV-1A, прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter, масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos, импедансметр Parstat 2273-SVS); показана их воспроизводимость в сериях экспериментов и корреляция результатов, полученных разными методами;

*установлено* качественное согласие авторских результатов с имеющимися в мировой научной литературе данными по транспортным свойствам пленочных и массивных образцов исследуемых оксидных систем;

*использованы* современные методики обработки полученных экспериментальных данных – программа «Fullprof» для полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвелда; программное обеспечение NETZSCH Proteus для анализа данных термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, программа для обработки данных импедансной спектроскопии «Эквивалентные схемы», программное обеспечение Mathcad и Excel.

*Личный вклад соискателя* состоит в постановке задач, выборе объектов исследования, изготовлении образцов, проведении экспериментов по изучению транспортных и электрохимических свойств, разработке методов определения толщины и поперечного сопротивления пленок твердооксидных электролитов, интерпретации экспериментальных данных, разработке теоретических представлений, подготовке публикаций.

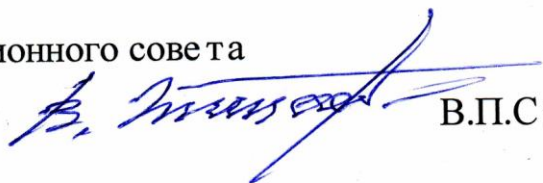
В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – «Электрохимия»** в работе изучены транспортные свойства пленочных твердооксидных электролитов и материалов несущих электродов – титанатов щелочноземельных металлов, а также процессы на границах раздела между ними.

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы можно квалифицировать **как крупное научное достижение в области получения и исследования свойств пленочных твердооксидных электролитов, перспективных для применения в электрохимических устройствах,** заключающееся в установлении закономерностей роста и формирования микроструктуры пленок протонпроводящих электролитов на основе цирконатов кальция и стронция в процессе их осаждения из растворов с последующим отжигом, корреляций электропроводности полученных пленок с их микроструктурой, выявлении влияния диффузионного взаимодействия с несущим электродом из ферротитаната стронция на природу переноса заряда в пленочном электролите.

На заседании 20 декабря 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Дунюшкиной Л.А. ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 19, против 0, недействительных бюллетеней 2.

Заместитель председателя диссертационного совета



В.П.Степанов

Ученый секретарь диссертационного совета



Н.П.Кулик

20.12.2017.

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН к.х.н.



А.О.Кодичева