

**РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА УрФУ 1.4.01.01
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК**

от «14» ноября 2024 г. № 21

о присуждении **Калининой Елене Григорьевне**, гражданство Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «**Физико-химические процессы при формировании электролитных мембран твердооксидных топливных элементов методом электрофоретического осаждения**» по специальности **1.4.4. Физическая химия** принята к защите диссертационным советом УрФУ 1.4.01.01 06 сентября 2024 г. протокол № 11.

Соискатель, **Калинина Елена Григорьевна**, 1983 года рождения, в 2010 году в диссертационном совете, созданном на базе Уральского государственного университета имени А.М. Горького, защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Физико-химические закономерности электрофоретического осаждения тонкопленочного твердого электролита на основе ZrO_2 »; работает в должности старшего научного сотрудника лаборатории комплексных электрофизических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук.

Диссертация «Физико-химические процессы при формировании электролитных мембран твердооксидных топливных элементов методом электрофоретического осаждения» выполнена в лаборатории комплексных электрофизических исследований ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России.

Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор **Сафронов Александр Петрович**, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт

естественных наук и математики, департамент фундаментальной и прикладной химии, профессор.

Официальные оппоненты:

Альмяшева Оксана Владимировна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», кафедра физической химии, заведующий;

Дунюшкина Лилия Адиевна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), лаборатория кинетики, ведущий научный сотрудник;

Шевченко Владимир Григорьевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), лаборатория физико-химии дисперсных систем, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 55 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 32 работы, из них 31 статья, опубликованная в рецензируемых научных изданиях и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 4 патента РФ. Общий объем опубликованных работ по теме диссертации 37.47 п.л. / 14.28 п.л. – авторский вклад.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Калинина, Е.Г.** Особенности формирования тонких пленок электролита YSZ методом электрофоретического осаждения на пористых катодах / **Е.Г. Калинина**, А.П. Сафронов, Ю.А. Котов // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 717-722. 0,44 п.л./0,15 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Formation of thin YSZ

electrolyte films by electrophoretic deposition on porous cathodes / **E.G. Kalinina**, A.P. Safronov, Yu.A. Kotov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2011. – V. 47. – № 6. – P. 671–675. 0,43 п.л./0,14 п.л. (Scopus, Web of Science).

2. **Kalinina, E.G.** The influence of nanoparticle aggregation on formation of ZrO_2 electrolyte thin films by electrophoretic deposition / **E.G. Kalinina**, A.A. Efimov, A.P. Safronov // Thin Solid Films. – 2016. – V. 612. – P. 66–71. 0,79 п.л./0,26 п.л. (Scopus, Web of Science).

3. **Калинина, Е.Г.** Устойчивые суспензии нанопорошков легированных оксидов церия для электрофоретического осаждения покрытий ТОТЭ / **Е.Г. Калинина**, О.М. Саматов, А.П. Сафронов // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 8. – С. 922–928. 0,59 п.л./0,20 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Stable suspensions of doped ceria nanopowders for electrophoretic deposition of coatings for solid oxide fuel cells / **E.G. Kalinina**, O.M. Samatov, A.P. Safronov // Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – № 8. – P. 858–864. 0,62 п.л./0,21 п.л. (Scopus, Web of Science).

4. **Калинина, Е.Г.** Агрегативно устойчивые суспензии микрометровых порошков допированного церата бария для целей электрофоретического осаждения тонкопленочных покрытий твердооксидных топливных элементов / **Е.Г. Калинина**, Е.Ю. Пикалова, В.Д. Журавлев, С.В. Щербинин, А.П. Сафронов. // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 6. – С. 705–712. 0,68 п.л./0,14 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Aggregatively stable suspensions of micrometer powders of doped barium cerate for electrophoretic deposition of thin-film coatings of solid-oxide fuel cells / **E.G. Kalinina**, S.V. Scherbinin, A.P. Safronov, E.Y. Pikalova, V.D. Zhuravlev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – V. 90. – № 6. – P. 862–869. 0,70 п.л./0,14 п.л. (Scopus, Web of Science).

5. **Kalinina, E.** Features of Electrophoretic Deposition of a Ba-Containing Thin-Film Proton-Conducting Electrolyte on a Porous Cathode Substrate / **E. Kalinina**, A. Kolchugin, K. Shubin, A. Farlenkov, E. Pikalova // Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – № 18. – 6535. 1,54 п.л./0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

6. **Kalinina, E.** Challenges of Formation of Thin-Film Solid Electrolyte Layers on Non-Conductive Substrates by Electrophoretic Deposition / **E. Kalinina**, E. Pikalova,

L. Ermakova, N. Bogdanovich // Coatings. – 2021. – V. 11. – № 7. – 805. 1,67 п.л./0,42 п.л. (Scopus, Web of Science).

7. **Калинина, Е.Г.** Модифицирование суспензий для электрофоретического осаждения твердого электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / **Е.Г. Калинина**, Е.Ю. Пикалова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 9. – С. 1426–1432. 0,66 п.л./0,33 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Modifying Suspensions for the Electrophoretic Deposition of $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Solid Electrolyte / **E.G. Kalinina**, E.Y. Pikalova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – V. 95. – № 9. – P. 1942–1947. 0,65 п.л./0,33 п.л. (Scopus, Web of Science).

8. **Kalinina, E.** Electrophoretic Deposition and Characterization of the Doped BaCeO_3 Barrier Layers on a Supporting $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Solid-State Electrolyte / **E. Kalinina**, K.Shubin, E. Pikalova // Membranes. – 2022. – V. – 12. – № 3. – 308. 1,68 п.л./0,56 п.л. (Scopus, Web of Science).

9. **Калинина, Е.Г.** Особенности электрокинетических свойств суспензий нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного электрическим взрывом проволоки / **Е.Г. Калинина** // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 9. – С. 1347–1353. 0,64 п.л./0,64 п.л.; на англ. яз. **Kalinina, E.G.** Electrokinetic Properties of Nanopowder Suspensions Based on Aluminum Oxide, Obtained via the Electric Explosion of a Wire / **E.G. Kalinina** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – V. 96. – № 9. – P. 2032–2037. 0,64 п.л./0,64 п.л. (Scopus).

10. **Kalinina, E.G.** Electrophoretic deposition of dense anode barrier layers of doped ZrO_2 and BaCeO_3 on a supporting $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ solid electrolyte: Problems and search for solutions in SOFC technology / **E.G. Kalinina**, E.Yu. Pikalova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – № 59. – P. 22610–22623. 1,61 п.л./0,81 п.л. (Scopus, Web of Science).

11. **Kalinina, E.G.** CeO_2 -based thin-film electrolyte membranes for intermediate temperature SOFCs: Direct electrophoretic deposition on the supporting anode from additive-modified suspensions / **E.G. Kalinina**, D.S. Rusakova, K.S. Shubin, L.V. Ermakova, E.Yu. Pikalova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – № 59. – P. 22559–22572. 1,54 п.л./0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

12. **Kalinina, E.** Electrophoretic Deposition and Characterization of Er–Doped Bi_2O_3 Cathode Barrier Coatings on Non–Conductive $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Electrolyte Substrates / **E. Kalinina**, L. Ermakova, E. Pikalova // Coatings. – 2023. – V. 13. – № 6. – 1053. 1,35 п.л./0,45 п.л. (Scopus, Web of Science).

Патенты:

13. Патент № 2782433 Российская Федерация, МПК С25D 13/20 (2006.01), Н01М 8/1069 (2016.01). Способ электрофоретического осаждения слоя твердого электролита на непроводящих подложках : № 2021139411 : заявл. 28.12.2021 : опубл. 26.10.2022 / **Калинина Е.Г.**, Пикалова Е.Ю. ; заявитель Частное учреждение по обеспечению научного развития атомной отрасли "Наука и инновации" (Частное учреждение "Наука и инновации"). – 9 с.

14. Патент № 2786776 Российская Федерация, МПК С25D 13/02 (2006.01). Способ изготовления композитного материала твердоэлектролитной мембраны ячейки среднетемпературного топливного элемента : № 2022123757 : заявл. 07.09.2022 : опубл. 26.12.2022 / **Калинина Е.Г.**, Пикалова Е.Ю. ; заявитель ИЭФ УрО РАН, ИВТЭ УрО РАН. – 9 с.

На автореферат поступило 4 положительных отзыва: от профессора кафедры неорганической и физической химии, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», д.х.н., доцента **Кертмана Александра Витальевича** и профессора кафедры органической и экологической химии, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», к.х.н., доцента **Русейкиной Анны Валерьевны**, г. Тюмень; главного научного сотрудника, заведующего лабораторией физики наноструктурных биокompозитов, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, д.ф.-м.н., профессора **Шаркеева Юрия Петровича**, г. Томск; ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией водородной энергетики, ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук, к.ф.-м.н., доцента **Агаркова Дмитрия Александровича**, г. Черноголовка; профессора, заведующего кафедрой материаловедения и физико-химии

материалов, ФГБОУ ВО «Южно-уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», д.х.н., профессора РАН **Винника Дениса Александровича**, г. Челябинск.

Отзыв Кертмана А.В. и Русейкиной А.В. содержит вопрос, касающийся схемы проведения прямого электрофоретического осаждения и проводимости пористой анодной подложки.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью Альмяшевой О.В., Дунюшкиной Л.А., Шевченко В.Г. в области физической химии, а именно их научными достижениями при изучении физико-химических свойств дисперсных и коллоидных систем, пленок, покрытий, включая область твердооксидных топливных элементов, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени доктора **химических** наук соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ и является научно-квалификационной работой, в которой, на основании выполненных автором исследований, содержится решение научной проблемы по разработке подходов формирования электролитных мембран среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с применением метода электрофоретического осаждения, имеющей важное хозяйственное значение.

Диссертация представляет собой целостное самостоятельное законченное исследование и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. Положения, выносимые на защиту, содержат **новые научные результаты**:

– Установлен механизм самостабилизации неводных (изопропанол/ацетилацетон) суспензий наночастиц допированного CeO_2 и ZrO_2 , изготовленных методом лазерного испарения-конденсации, наночастиц Al_2O_3 -Mg, полученных методом электрического взрыва проволоки, обусловленный специфической адсорбцией катионов металлов. Установлен комплекс электрокинетических свойств и закономерностей их изменения для суспензий наночастиц в среде изопропанол/ацетилацетон, определено влияние

концентрации суспензий и pH на дзета-потенциал. Определены закономерности влияния добавки молекулярного йода на значение дзета-потенциала в суспензиях микроразмерных протонпроводящих частиц твердого электролита, полученных методом горения из растворов, установлено изменение знака дзета-потенциала с ростом концентрации йода в суспензии.

– Подтвержден механизм электрохимической коагуляции при электрофоретическом осаждении (ЭФО) наночастиц YSZ на плотных и пористых проводящих подложках, показано формирование плотноупакованного слоя агрегатов при осаждении в суспензии наночастиц при величине пор в подложке не более 1 мкм. Установлены особенности механизма ЭФО с образованием пузырьков в покрытии при осаждении из суспензии наночастиц Al_2O_3 -Mg, содержащей металлическую компоненту Al за счет анодного окисления частиц Al, генерации протонов с образованием H_2 на катоде. Проведено уточнение механизма ЭФО микроразмерных частиц церато-цирконата бария при добавлении молекулярного йода (1 г/л) в суспензию, и показан эффект инверсии электрического заряда частиц в суспензии под влиянием внешнего электрического поля.

– Установлены закономерности формирования барьерных слоев: YSZ, допированного самарием церата бария (BCS), допированного эрбием оксида висмута на плотных несущих подложках твердого электролита допированного самарием CeO_2 (SDC). Показана совместимость тонкопленочных покрытий с плотной подложкой при спекании.

– Установлены закономерности спекания и сохранения содержания бария в газоплотных протонпроводящих электролитных мембранах допированного гадолинием церата бария (BCGCoO) на несущих пористых катодных подложках на основе никелата лантана, полученных с применением метода циклического ЭФО, показано влияние барий-содержащей подложки и толщины нанесенного слоя электролита.

– Установлены закономерности образования композитной мембраны твердого электролита на основе BCS-SDC с применением метода прямого ЭФО

на пористой керметной подложке NiO-BCS при спекании двухслойного покрытия BCSCuO/SDC, а также при спекании однослойного покрытия SDC с добавками оксидов кобальта, алюминия и титана. Показана роль диффузионного перераспределения бария из подложки в образовании композитной газоплотной спеченной мембраны, изменение фазового состава электролитных мембран при высокотемпературном спекании.

– Предложен способ осуществления процесса ЭФО на непроводящих пористых и плотных подложках с использованием металлизации поверхности подложек мелкодисперсной платиной, серебром и синтезом химической полимеризацией проводящего полимера – полипиррола.

Диссертация является фундаментальным исследованием в области дисперсных и коллоидных систем, процессов формирования тонких пленок методом электрофоретического осаждения, электролитных мембран ТОТЭ. Сделанные научные выводы способствуют развитию теории электрокинетических явлений в суспензиях, позволяют выявить механизмы электрофоретического осаждения с участием нано- и микроразмерных частиц на плотных и пористых подложках, позволяют объяснить процесс взаимодействия электролитных материалов в составе пленок с подложкой при высокотемпературном спекании; результаты могут использоваться при разработке технологии формирования электролитных мембран ТОТЭ различного дизайна с применением высокопроизводительного метода ЭФО, что имеет практическую значимость.

На заседании 14 ноября 2024 г. диссертационный совет УрФУ 1.4.01.01 принял решение присудить **Калининой Е.Г.** ученую степень доктора **химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет УрФУ 1.4.01.01 в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека,

входящего в состав совета, проголосовали: за – 15, против – нет,
недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного
совета УрФУ 1.4.01.01

Ученый секретарь диссертационного
совета УрФУ 1.4.01.01

14.11.2024



Черепанов
Владимир Александрович

Аксенова
Татьяна Владимировна