

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

от «14» декабря 2023 г. № 24

о присуждении **Старостиной Инне Анатольевне**, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «**Синтез и физико-химические свойства протонных проводников на основе станната бария**» по специальности **1.4.4. Физическая химия** принята к защите диссертационным советом УрФУ 1.4.01.01 9 ноября 2023 г. протокол № 22.

Соискатель, **Старостина Инна Анатольевна**, 1989 года рождения, в 2020 г. окончила магистратуру ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 12.04.04 – Биотехнические системы и технологии; с 1 сентября 2020 г. по настоящее время обучается в очной аспирантуре Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по направлению 04.06.01 – Химические науки (Физическая химия); работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, **Медведев Дмитрий Андреевич**, заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Красненко Татьяна Илларионовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем;

Шляхтина Анна Викторовна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (г. Москва), главный научный сотрудник отдела кинетики и катализа, лаборатория функциональных нанокмпозитов;

Симоненко Николай Петрович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва), старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 10 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, из них 10 в Scopus и 8 в WoS. Общий объем опубликованных работ по теме диссертации 15.49 п.л. / 3.46 п.л. – авторский вклад.

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

1. Mineev, A. M. Maintaining pronounced proton transportation of solid oxides prepared with a sintering additive / A. M. Mineev, **I. A. Zvonareva (Starostina)**, D. A. Medvedev, Z. Shao // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – V. 9, № 25. – P. 14553–14565. 1.28 п.л./ 0.32 п.л. (Scopus, Web of Science).

2. **Zvonareva (Starostina), I. A.** Heavily Sn-doped barium cerates $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: Correlations between composition and ionic transport / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, L. R. Tarutina, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, A. R.

Akhmadeev, D. A. Medvedev // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, № 18. – P. 26391–26399. 0.97 п.л./ 0.25 п.л. (Scopus, Web of Science).

3. **Zvonareva (Starostina), I.** Electrochemistry and energy conversion features of protonic ceramic cells with mixed ionic-electronic electrolytes / **I. Zvonareva (Starostina)**, X.-Z. Fu, D. Medvedev, Z. Shao // *Energy & Environmental Science*. – 2022. – V. 15, № 2. – P. 439–465. 2.79 п.л./ 0.7 п.л. (Scopus, Web of Science).

4. **Zvonareva (Starostina), I. A.** Enhanced transport properties of Sn-substituted proton-conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, A. V. Kasyanova, A. P. Tarutin, G. K. Vdovin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2022. – V. 105, № 3. – P. 2105–2115. 1.98 п.л./ 0.16 п.л. (Scopus, Web of Science).

5. **Zvonareva (Starostina), I. A.** High-temperature transport properties of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramic materials as promising electrolytes for protonic ceramic fuel cells / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, A. M. Mineev, N. A. Tarasova, X.-Z. Fu, D. A. Medvedev // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2022. – V. 11, № 7. – P. 1131–1143. 1.21 п.л./ 0.3 п.л. (Scopus, Web of Science).

6. **Zvonareva (Starostina) I. A.** $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{SnO}_{4+\delta}$ layered barium stannate materials: Synthesis, electronic transport, and chemical stability / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, G. N. Starostin, M. T. Akopian, N. A. Tarasova, D. A. Medvedev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 928. – 167170. 0.74 п.л./ 0.15 п.л. (Scopus, Web of Science).

7. Kasyanova, A. V. Electrolyte materials for protonic ceramic electrochemical cells: Main limitations and potential solutions / A. V. Kasyanova, **I. A. Zvonareva (Starostina)**, N. A. Tarasova, L. Bi, D. A. Medvedev, Z. Shao // *Materials Reports: Energy*. – 2022. – V. 2, № 4. – 100158. 2.65 п.л./ 0.44 п.л. (Scopus).

8. **Zvonareva (Starostina), I. A.** Proton-conducting barium stannate for high-temperature purposes: A brief review / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, D. A. Medvedev // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – V. 43. – P. 198–207. 1.51 п.л./ 0.75 п.л. (Scopus, Web of Science).

9. **Zvonareva (Starostina), I. A.** Ionic and electronic transport of dense Y-doped barium stannate ceramics for high-temperature applications / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, G. N. Starostin, M. T. Akopian, G. K. Vdovin, X.-Z. Fu, D. A. Medvedev // Journal of Power Sources. – 2023. – V. 565. – 232883. 1.34 п.л./ 0.22 п.л. (Scopus, Web of Science).
10. **Zvonareva (Starostina), I. A.** Thermal and chemical expansion behavior of hydrated barium stannate materials / **I. A. Zvonareva (Starostina)**, G. N. Starostin, M. T. Akopian, A. A. Murashkina, X.-Z. Fu, D. A. Medvedev // Ceramics International. – 2023. – V. 49, № 13. – P. 21923–21931. 1.02 п.л./ 0.17 п.л. (Scopus).

На автореферат поступило 6 положительных отзывов: от заведующего лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока ФГБУН Институт химии твёрдого тела УрО РАН, д.х.н. **Бушковой Ольги Викторовны** (г. Екатеринбург); ведущего научного сотрудника лаборатории «Smart materials» Дагестанского государственного университета, к.х.н. **Оруджева Фариды Фахреддиновича** (г. Махачкала); заведующего лабораторией химии соединений редкоземельных элементов ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, к.х.н. **Журавлёва Виктора Дмитриевича** (г. Екатеринбург); старшего научного сотрудника кафедры фотоники физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, к.х.н. **Рудаковой Аиды Витальевны** (г. Санкт-Петербург); заведующего лабораторией материалов и процессов водородной энергетики ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, к.х.н. **Попкова Вадима Игоревича** (г. Санкт-Петербург); старшего преподавателя кафедры физики конденсированного состояния и наносистем физического факультета ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», к.ф.-м.н. **Гаджимагомедова Султанахмеда Ханахмедовича** (г. Махачкала).

Отзывы содержат замечания и вопросы об обосновании выбора объектов исследования и влияния допанта на физико-химические свойства сложных оксидов (Попков В.И.); об основании выбора твердофазного метода синтеза материалов (Оруджев Ф.Ф., Журавлёв В.Д.) и оксида меди в качестве

спекающей добавки (Журавлёв В.Д.); об использовании метода фотоэлектронной спектроскопии для демонстрации валентного состояния олова (Рудакова А.В.); о прочности полученной керамики (Бушкова О.В.).

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью Красненко Т.И., Шляхтиной А.В., Симоненко Н.П. в области физической химии, а именно их научными достижениями при изучении кристаллохимических, термических, электротранспортных свойств сложнооксидных соединений, что подтверждается публикациями в ведущих научных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата **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 задачи по получению Sn-содержащих перовскитов на основе церата и цирконата бария, а также станнатов бария, установлению взаимосвязей между их составом, структурой и физико-химическими свойствами и определению наиболее перспективных материалов для применения в электрохимических устройствах, что имеет весомое значение для развития физической химии, электрохимии, неорганического материаловедения и энергетики.

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

– синтезированы твердые растворы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$ и 0.5) и $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Sn}_x\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2). Показано, что частичное изовалентное замещение оловом катиона в В-подрешетке способствует повышению химической устойчивости материалов на основе церата бария и увеличению ионной проводимости материалов на основе цирконата бария по сравнению с исходными сложными оксидами. Отмечена перспективность

предложенного подхода для разработки протонпроводящих электролитов на основе церата и цирконата бария.

– синтезированы твердые растворы $BaSn_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M = Sc$ или Y) в широком диапазоне концентраций акцепторного допанта (0 – 40 мол.%) и получены газоплотные керамические материалы соответствующих составов с применением в качестве спекающей добавки оксида меди (II) при температурах, не превышающих 1500 °С.

– показано, что независимо от концентрации акцепторного допанта для Sc- и Y-допированных станнатов бария степень гидратации близка к теоретическому значению. Установлена закономерность изменения коэффициента термического расширения с увеличением концентрации протонных дефектов. Определены температурные зависимости как относительного изменения параметров элементарной ячейки, так и линейных размеров керамических образцов. Для данных зависимостей проведена дифференциация на химический и термический вклады в общее расширение.

– установлены закономерности изменения электротранспортных свойств оксидов $BaSn_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M = Sc$ или Y) в широком диапазоне экспериментальных условий (температура, парциальные давления кислорода и паров воды). Показана перспективность использования Sc- и Y-допированных станнатов бария в электрохимических устройствах. Высокий уровень электронной проводимости n- и p-типа открывает возможность использования материалов $BaSn_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($M = Sc$ или Y) с концентрацией допанта не более, чем 15 мол.% в качестве компонента электродных материалов (керметов) или кислород-/водород-/паропроницаемых мембран. Благодаря высокой степени гидратации, химической устойчивости и наличия протонной проводимости Sc- и Y-допированные станнаты бария с концентрацией акцепторного допанта 20 и более мол.% предложены в качестве протонпроводящих электролитных материалов.

Диссертация является фундаментальным исследованием в области протонных проводников для твердооксидных электрохимических устройств.

Сделанные научные выводы способствуют расширению современных представлений о физико-химических свойствах сложных оксидов с протонной проводимостью; результаты могут использоваться при разработке электрохимически устройств на твердооксидных протонных электролитах.

На заседании 14 декабря 2023 г. диссертационный совет УрФУ 1.4.01.01 принял решение присудить **Старостиной И.А.** ученую степень кандидата **химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет УрФУ 1.4.01.01 в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета УрФУ 1.4.01.01

Черепанов
Владимир Александрович

Ученый секретарь диссертационного
совета УрФУ 1.4.01.01

Аксенова
Татьяна Владимировна

14.12.2023