

Отзыв

официального оппонента о диссертации Куимова Владимира Михайловича
«Гетеросистема «плёночный электролит $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ /
композитный электрод»: взаимодействие и свойства»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия»

Освоение новых методов получения электроэнергии представляется одним из приоритетных направлений развития современной энергетики. Поэтому исследования в области разработки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) для электрохимических преобразователей, имеющих значительные преимущества перед традиционными источниками энергии, обладают несомненной **актуальностью**. Однако до сих пор сдерживающим фактором для массового производства и применения ТОТЭ остается необходимость высоких рабочих температур (800-1000°C) и возникающие при этом проблемы термической совместимости и деградации компонентов изделия. Их решение возможно при использовании электролита в пленочном состоянии за счет уменьшения его внутреннего сопротивления и связанного с этим повышения мощности топливного элемента при более низких температурах. При этом очевидно, что пленочный электролит не сможет обеспечить механическую прочность топливного элемента. Поэтому он должен быть получен на несущем электроде. Гетеросистема «плёночный электролит / несущий электрод», в условиях синтеза пленки и работы ТОТЭ при тепловых нагрузках может испытывать изменения состава и свойств электролита, а также деградацию элементов энергоустановки в целом. Поскольку изучению этих процессов до настоящего времени не уделялось должного внимания, **целью рассматриваемой работы** явилось изучение взаимодействия пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с рядом перспективных в качестве несущих электродов материалов, а также влияния этого взаимодействия на электропроводность электролита и на

характеристики самого топливного элемента. Таким образом, поставленные в работе Куимова В.М. цель и задачи вполне обоснованы, а их актуальность не вызывает сомнений.

В работе над диссертацией автором использован широкий **спектр хорошо апробированных и высокоточных методик**. Несущие электроды были получены в условиях твердофазного синтеза и спекания порошков. Пленки цирконата кальция получали методом химического растворного осаждения. Для исследования химической устойчивости и термической совместимости несущих электродов в контакте с электролитом применялся комплекс методов, включающих рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), энергодисперсионную рентгеновскую микроскопию и дилатометрию. Методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в совокупности с данными РФА использовались для определения режима синтеза пленок. В работе широко и подробно исследовались электрические свойства электродов и пленочных электролитов, позволившие получить достоверные данные о свойствах изучаемых гетеросистем.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить особенности взаимодействия электролита из цирконата кальция с материалом несущего анода, определяющие электропроводность и природу переноса заряда в пленочном электролите, а также электрохимические характеристики топливных ячеек с платиновым катодом. При этом вполне убедительно и обоснованно показано влияние толщины пленочного электролита на взаимодействие с наиболее оптимальным несущим Ni-содержащим анодом с целью оптимизации работы топливного элемента и других электрохимических систем.

Результаты исследований химического взаимодействия в гетеросистемах из пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.8}$ и композитных электродов, включающих Fe, Ni, Cu и Pd, и влияния этого взаимодействия на перенос заряда в пленочном электролите, а также подробный анализ

возникающих при этом потерь мощности в топливном элементе представляют несомненную **практическую ценность** диссертации.

Представленный к защите материал диссертации прошел достаточную апробацию. Об этом свидетельствует список публикаций автора, включающий 9 статей в рецензируемых научных журналах, патент с приоритетом от 04.05.2017 г. а также более двух десятков тезисов к докладам на Российских и международных конференциях. Публикации автора и текст автореферата диссертации достаточно полно отражают ее содержание.

Основное содержание работы. Диссертация Куимова В.М. изложена на 146 страницах и состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы, содержащего 172 наименования.

Во введении, помимо кратких сведений о преимуществах и проблемах ТОТЭ с пленочным электролитом, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены их научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и его публикационной активности.

Первая глава содержит анализ литературных данных по свойствам цирконатов кальция в массивном и пленочном состояниях, а также обзор исследований в области электродных материалов для ТОТЭ с протонным электролитом. Здесь автором впервые рассмотрены перспективные материалы для несущего электрода и обоснована необходимость решения проблем их химического взаимодействия с пленочным электролитом. Оценено влияние этого взаимодействия на общие характеристики топливного элемента. Обоснована актуальность предполагаемого исследования, сформулированы цель и задачи работы с получением положительных результатов в процессе ее выполнения.

Во второй главе диссертации рассмотрены методы и условия синтеза пленочных и массивных образцов и экспериментальные методы исследования их структуры и физико-химических свойств. Комплексный подход и использование широкого спектра современных методов

исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

В третьей и четвертой главах представлены результаты исследования фазового состава и физико-химических свойств материалов электродов – композитов из цирконата кальция с металлами (Fe, Ni, Cu и Pd), а также ферротитаната стронция, морфологии и составы пленок электролита, полученных химическим растворным методом на подложках из указанных материалов. Экспериментально обосновывается целесообразность использования в качестве материалов несущих электродов для пленочного электролита на основе цирконата кальция никель содержащий композит и ферротитанат стронция, что необходимо для практического применения в ТОТЭ с пленочным электролитом.

Пятая и шестая главы посвящены изучению влияния взаимодействия пленочного электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с материалом несущего анода из Ni-содержащего кермета на электропроводность и числа переноса ионов в электролите, а также на электрохимические характеристики топливного элемента. Одним из наиболее важных результатов работы является вывод о диффузионном характере взаимодействия электролита с несущим Ni-содержащим анодом, когда с уменьшением толщины пленки электролита снижаются числа переноса ионов и напряжение разомкнутой цепи топливной ячейки, а наблюдаемое при этом возрастание мощности обеспечивается соответствующим изменением поляризационного сопротивления.

Таким образом, в рассматриваемой диссертационной работе проведен поиск материалов для использования в качестве электродов в контакте с пленочным электролитом на основе цирконата кальция. Получен значительный объем экспериментальных данных по влиянию взаимодействия электролита с несущим анодом из Ni-содержащего кермета. Подтверждена возможность достижения оптимальных величин переноса заряда в электролите и электрохимических характеристик топливной ячейки.

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертационным исследованием возникли **вопрос и замечания**:

1. Как правило, топливные элементы работают при повышенных температурах. Каков в связи с этим прогноз относительно ресурса ТОТЭ с пленочным электролитом на основе цирконата кальция и несущего анода из Ni-содержащего кермета с учетом возможного диффузионного «загрязнения» электролита элементами анода?
2. Желательно сформулировать требования к перспективным материалам для их применения в конструкции ТОТЭ с пленочным электролитом вместо платины.
3. Утверждение о вкладе зернограничного сопротивления нанопористой пленки на Ni-CZS аноде требует пояснения и дополнительного экспериментального доказательства.
4. Необходимо уточнение данных о размерах «небольшого» количества никеля в пленках электролита CZY в сопоставлении с другими примесными элементами при идентичных условиях формирования гетеросистемы.

Указанные вопрос и замечания касаются уточнений некоторых положений рассматриваемой диссертационной работы и не снижают положительной оценки выполненных автором исследований.

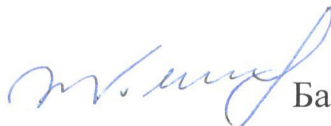
Общее заключение и выводы.

Диссертация Куимова Владимира Михайловича полностью соответствует специальности 02.00.05 – «Электрохимия», имеет внутреннее единство и является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной по актуальной теме на высоком научном уровне. В ней, на основании полученных лично автором результатов, решены научные задачи по изучению взаимодействия протонного плёночного электролита, полученного химическим раствором методом, с материалами несущих электродов, а так же по влиянию этого взаимодействия на свойства плёночного электролита и характеристики топливных ячеек с его участием.

Своей актуальностью, новизной, достоверностью, объёмом выполненной экспериментальной работы и научной значимостью

результатов диссертация удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, с изменениями от 21.04.2016 г. № 335, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Ее автор, Куимов Владимир Михайлович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия».

Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
лаборатории химии соединений РЗЭ
Института химии твердого тела УрО РАН,
доктор химических наук по специальности
02.00.01 – Неорганическая химия,
профессор,
член-корреспондент РАН



Бамбуров Виталий Григорьевич

28.01.2019

Адрес ИХТТ УрО РАН:

620990 Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91

Тел.: +7(343) 374-59-52

E-mail: bam@ihim.uran.ru

Подпись Бамбурова В.Г. удостоверяю:
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



Т.А. Денисова