

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 26.06. 2019 г., № 9

О присуждении **Конопелько Максиму Алексеевичу**, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетика электровосстановления кислорода в расплавленном электролите $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ на золотом и оксидных электродах» по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите 26 апреля 2019 г., протокол № 7, диссертационным советом Д 004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Конопелько Максим Алексеевич, 1967 года рождения, в 1992 году окончил химический факультет Уральского Государственного Университета им. А.М. Горького по специальности «Химия»,

работает младшим научным сотрудником лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химических источников тока ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук **Баталов Николай Николаевич**.

Официальные оппоненты:

1. **Бурашникова Марина Михайловна**, доктор химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского»;

2. **Захарова Галина Степановна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии редких элементов ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН *дали положительные отзывы о диссертации.*

Ведущая организация ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в своем положительном заключении, подписанном Рычковым Владимиром Николаевичем, доктором химических наук, заведующими кафедрой редких металлов и наноматериалов и Волковичем Владимиром Анатольевичем, кандидатом химических наук, доцентом той же кафедры, указала, что в работе решены актуальные научные задачи, важные для развития и совершенствования технологии производства электрохимических преобразователей энергии и для расширения представлений о механизмах электрохимических процессов, протекающих в высокотемпературных расплавленных карбонатных электролитах.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 24 публикации общим объемом 14 печатных листов, из них в рецензируемых научных изданиях – **16 статей**. Получен **1 патент** РФ. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Конопелько М.А.** Электродные материалы на основе феррита-кобальтита лантана для топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом / Конопелько М.А., Вечерский С.И., Звездкин М.А., Звездкина И.В., Баталов Н.Н. // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – №. 7. – С. 783-789.
2. Вечерский С.И. Электропроводность и термоэдс оксидов $La_{1-x}Li_xCoO_3$ ($0 < x < 0.10$) / Вечерский С.И., **Конопелько М.А.**, Баталов Н.Н., Антонов Б.Д., Резницких О.Г., Ярославцева Т.В. // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – №. 12. – С. 2299-2306.
3. Nekrasov V.N. Oxygen reduction on gold electrode in Li_2CO_3 / K_2CO_3 (62 / 38 mol %) molten electrolyte: experimental and simulation analysis / Nekrasov V.N., Lystsov A.A., Limanovskaya O.V., Batalov N.N., **Konopelko M.A.** // Electrochim. Acta. – 2015. – V. 182. – P. 61-66.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1) Кандидат технических наук Ерохин М.А., ведущий научный сотрудник ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва. Вопросы и замечания:

- Как оценивалась эффективная поверхность электродов?
- Желательно провести моделирование в широком диапазоне температур.

2) Кандидат химических наук Иткис В.М., ведущий научный сотрудник лаборатории химических источников тока ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва:

- Надо описать численные методы, использованные для моделирования.
- Плохо виден излом на зависимости сопротивления заряда (рис. 3).
- Не приведено обсуждение причин каталитического эффекта.
- Опечатка в записи формулы оксида (с. 17).

3) Доктор химических наук Попова С.С., доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического Института:

- Использованные методы и методики лишь перечислены.
- Как обеспечивалась точность фиксирования времени в кулоно статике?
- Как оценивался количественный элементный состав оксидных электродов?

4) Доктор химических наук Решетников С.М., профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии и кандидат химических наук Маклецов Виктор Гелиевич, доцент той же кафедры Удмуртского государственного университета, г. Ижевск:

- Не приведено обоснование использования дорогостоящего реагента Li_2CO_3 .
- Не обсуждена в должной мере модель строения двойного слоя.

5) Доктор химических наук Бушкова О.В., заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов химических источников тока Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Желательно увеличить диапазон температур при численном моделировании.

6) Доктор химических наук Плетнев М.А., профессор кафедры «Водоснабжение и водоподготовка» Ижевского государственного технического университета:

- Не исследованы структура и состав поверхности электродов.
- Механизмы реакции на оксидном электроде требуют четкой интерпретации.

7) Доктор химических наук Иванов М.Г., заведующий кафедрой общей химии, и кандидат химических наук Никоненко Евгения Алексеевна, доцент той же кафедры Уральского федерального университета, г. Екатеринбург:

- Связаны ли переломы на температурных зависимостях поляризационной проводимости с фазовыми переходами в оксидном материале?

Обоснование выбора официальных оппонентов и ведущей организации.

Оппоненты являются признанными специалистами в области синтеза, структуры и транспортных свойств оксидных соединений (Г.С. Захарова); теоретической и прикладной электрохимии химических источников тока (М.М. Бурашникова). 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

разработан комплексный подход к анализу кинетики реакции электрохимического восстановления кислорода в высокотемпературных ионных расплавах, включающий построение кинетической модели, уточнение модельных параметров с помощью термодинамических расчетов и лабораторный эксперимент;

предложена кинетическая модель реакции восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах и получены аналитические решения для метода кулоностатической релаксации с учетом возможности одновременного восстановления двух сортов кислородных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое электрода;

доказано, что скорость электродного процесса при электровосстановлении кислорода в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ возрастает для изоструктурных оксидов $\text{LaLi}_{0,1}\text{M}_{0,1}\text{FeO}_3$ в ряду $\text{Fe} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Co}$.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что

доказано с помощью термодинамического моделирования и анализа температурных зависимостей токов обмена, что в системе $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_{3(\text{ж})} / (\text{O}_2 + \text{CO}_2)_{(\text{г})}$, в диапазоне температур 870 – 950 К происходит смена доминирующей формы растворенного кислорода с молекулярной на пероксидную O_2^- ;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов для аттестации образцов и их исследования – рентгенофазовый анализ, метод Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), гранулометрический

анализ методом статического рассеивания света, метод жидкостенасыщения в соответствии с ГОСТ 26450.1-85, измерение электропроводности образцов на постоянном токе и методом электрохимического импеданса, метод газовой хроматографии, импульсный кулоностатический метод;

изложены результаты экспериментально подтвержденного численного моделирования электрохимического восстановления кислорода на инертном электроде, учитывающие стадии массопереноса реагентов и продуктов реакции, одноэлектронные стадии гетерогенного переноса заряда, адсорбции интермедиатов реакции и формирование двойного электрического слоя;

раскрыты основные причины отличий кинетики электровосстановления кислорода на оксидных электродах от кинетики процесса на золотом электроде, заключающиеся в формировании пространственного заряда в поверхностном слое оксидного электрода, обмене ионами кислорода между электролитом и регулярными узлами кристаллической решетки оксидного материала и специфическими каталитическими свойствами оксидного материала.

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

предложены перспективные материалы электродов – перовскитоподобных оксидов $\text{LaLi}_{0,1}\text{M}_{0,1}\text{FeO}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), обладающие химической устойчивостью в расплавленных карбонатных электролитах и проявляющие высокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода;

создана и испытана на стенде с положительным результатом единичная ячейка карбонатного топливного элемента с использованием предложенных катодных материалов, поляризационные проводимости которых при 923 К (31 и 102 $\text{См}/\text{см}^2$ для Ni и Co соответственно) превысили поляризационную проводимость традиционного оксидного катода $\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$ (18 $\text{См}/\text{см}^2$).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200, Fritsch Analysette 22 NanoTec с использованием модуля диспергирования в жидкой фазе, анализатор удельной поверхности Сорби N 4.1 (Meta), электрохимическая рабочая станция Solartron CellTest System 1470E с проведением

необходимой калибровки измерительных приборов, что обеспечило воспроизводимость и самосогласованность полученных данных;

анализ данных, полученных электрохимическими методами, проводился с использованием программного обеспечения Originlab Origin Pro и Scribner Associates ZView, анализ хроматограмм – в программе PerkinElmer TotalChrom Workstation;

погрешность определения кинетических параметров электродной реакции оценивалась проведением регрессионного анализа экспериментальных данных с использованием нелинейного варианта метода наименьших квадратов по алгоритму Левенберга – Марквардта.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных сведений, подготовке образцов, анализе газовых смесей методом хроматографии, проведении электрохимических измерений, обработке полученных данных, их обобщении и обсуждении, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – «Электрохимия»** в работе изучены кинетика и механизм электродного процесса при электрохимическом восстановлении кислорода в среде карбонатных расплавов.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии высокотемпературных топливных элементов научная задача: установлены кинетические параметры и механизмы реакции электрохимического восстановления кислорода в расплавленном карбонатном электролите, определяющие эффективность работы перспективных преобразователей энергии.

На заседании **26 июня 2019 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Конопелько М.А.** 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 **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **18**, против **0**, недействительных бюллетеней **0**.

Председатель совета

Ученый секретарь совета



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

27 июня 2019 г.