

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.045.01 НА БАЗЕ  
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 25 мая 2022 г., № 9  
о присуждении **Хрустову Антону Владимировичу**, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Моделирование деградации кермета  $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$  и композитного эффекта в ионной проводимости композитов  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ » по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 23 марта 2022 г., протокол № 4, диссертационным советом Д 24.1.045.01, созданным 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 Хрустов Антон Владимирович 23 сентября 1982 года рождения в 2005 году окончил ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького; работает младшим научным сотрудником ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук **Ананьев Максим Васильевич**, начальник отделения материалов для накопителей и преобразователей энергии Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Официальные оппоненты: **Пийр Ирина Вадимовна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН;

**Марков Алексей Александрович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем, ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук; *дали положительные отзывы на диссертацию.*

**Ведущая организация** ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, в своём положительном отзыве, подписанном Укше Александром Евгеньевичем, доктором физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории твердотельных электрохимических систем и Лысковым Николаем Викторовичем, кандидатом химических наук, заведующим отделом функциональных материалов для химических источников энергии, указала, что в диссертации решена задача, важная для развития физической химии и совершенствования функциональных материалов, применяемых в твердооксидных электрохимических устройствах: установлена взаимосвязь между микроструктурой композитных веществ и их свойствами для выявления природы деградиационных процессов в никель-керамических анодах и композитного эффекта в материале  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе 10 работ по теме диссертации, из них **6 статей** в рецензируемых научных изданиях (доля авторского права в каждой не менее 40 %).

Наиболее значимые научные работы:

1. **Khrustov, A.V.** 3D-modeling of microstructure and electrical conductivity degradation of Ni-YSZ cermets / **A.V. Khrustov**, D.S. Pavlov, M.V. Ananyev // Solid State Ionics. – 2020. – № 346. – 115202.
2. **Khrustov, A.V.** Characterisation of Ni-cermet degradation phenomena II. Relationship between connectivity and resistivity / **A.V. Khrustov**, M.V. Ananyev, D.I. Bronin, D.A. Osinkin, D.S. Pavlov // Journal of Power Sources. – 2021. – № 497. – 229847.
3. Porotnikova, N. M Promising  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  composite oxygen-ionic electrolytes: interphase phenomena / N. M. Porotnikova, **A. V. Khrustov**, A. S. Farlenkov, A. V. Khodimchuk, G. Partin, I. Animitsa, N. Kochetova, D. Pavlov, M. Ananyev // Applied Materials and Interfaces. – 2022. - № 14. – С. 6180–6193.

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1. Доктор химических наук Кондратюк Игорь Мирославович, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета. Задан вопрос:

- Почему соединение  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  нельзя представить в виде простых оксидов?

2. Кандидат физико-математических наук Смольников Алексей Геннадьевич, старший научный сотрудник Института физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Чем обусловлен выбор размера модели?
- Как тип и размер сетки конечных элементов могут повлиять на результаты?
- Как проводилась оценка погрешностей расчета электросопротивления?
- Как сильно форм-фактор частиц модели может повлиять на результаты?

3. Кандидат технических наук Никонов Алексей Викторович, старший научный сотрудник Института электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Не приведена методика трехмерного моделирования микроструктуры.
- Почему степень деградации высока в двух случаях с непохожими условиями?
- Можно ли моделировать связь микроструктуры с другими физическими свойствами композитов?

4. Кандидат химических наук Ананченко Борис Александрович, руководитель НОЦ «Нанотехнологии» Вятского государственного университета, г. Киров:

- В чем состоит интерес к стабилизации  $\beta$ -формы оксида  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  в композите?

5. Доктор химических наук Попова Светлана Степановна, доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» Энгельсского технологического института:

- Почему в качестве объектов выбраны материалы на основе керметов с иттрием?
- По какому принципу подбирались условия старения керметов?

6. Кандидат химических наук Беспалко Юлия Николаевна, научный сотрудник отдела гетерогенного катализа Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск:

- Почему электропроводность композита не растет резко при переходе  $\alpha$ - $\beta$ ?
- Можно ли использовать вашу методику для керметов другого состава?

7. Доктор химических наук Бушкова Ольга Викторовна, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов для химических источников тока Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

8. Кандидат химических наук Тропин Евгений Сергеевич, научный сотрудник лаборатории химии твердого тела Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск. Без вопросов и замечаний.

9. Доктор физико-математических наук Пархоменко Юрий Николаевич, научный руководитель АО «Гиредмет», г. Москва:

- Применимы ли предложенные алгоритмы к анализу других композитов?
- Как использовать композитный эффект для улучшения свойств материалов?

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

Оппоненты являются признанными специалистами в области исследования функциональных свойств сложнооксидных соединений (И. В. Пийр), транспортных свойств и дефектной структуры оксидных систем (А. А. Марков). Ведущая организация Институт проблем химической физики РАН известна научному сообществу своими исследованиями и разработками электролитов, а также новых электродных и электрокаталитических материалов для топливных элементов, созданием и испытанием прототипов электрохимических устройств.

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

*разработана* методика трехмерного моделирования микроструктуры композитных материалов, которая позволяет проводить количественную оценку доли связанного кластера, протяженности двух- и трехфазных границ с целью поиска корреляций с электрохимическими характеристиками твердооксидных электрохимических ячеек для повышения их производительности.

*предложены* модели для описания деградиционных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в керамических материалах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ;

*доказано*, что причиной композитного эффекта в ионной проводимости керамики  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  является формирование высокопроводящей фазы  $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  на межфазной границе между зернами  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

#### **Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что**

*доказано*, что в изученном диапазоне связности фазы никеля в никель-керамическом аноде эффективное сопротивление кермета линейно зависит от доли связанного кластера;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных экспериментальных и расчетных методик: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ для установления однофазности полученных материалов и расчета параметров их кристаллической структуры; растровая электронная микроскопия для исследования микроструктуры керамических материалов; энергодисперсионный микроанализ и дифракция обратно рассеянных электронов для установления элементного и фазового состава керамических образцов; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для определения элементного состава и зарядовых чисел ионов на поверхности оксидов; рентгенофлюоресцентный анализ для контроля содержания никеля в керметах Ni-YSZ; изотопный обмен кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и спектроскопия электрохимического импеданса для исследования массо- и электропереноса; метод конечных элементов для расчета электропроводности в трехмерных моделях микроструктуры композитных материалов;

*изложены* закономерности влияния температуры, парциального давления паров воды в потоке водорода, времени выдержки на степень деградации электросопротивления никель-керамических анодов;

*изучены* механизмы переноса кислорода в композитах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ - $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  методом изотопного профилирования, и установлено наличие не менее двух маршрутов диффузии кислорода: в объеме и в межфазном слое;

*раскрыты* причины различий в механизме обмена кислорода в индивидуальных оксидах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , которые обусловлены разной дефектной структурой внешнего слоя: в оксиде  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  поверхность терминирована La-O, инкорпорирование кислорода является скоростьюопределяющей стадией обмена; в оксиде  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  поверхность терминирована Mo-O, скорости стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода конкурируют;

*проведена* модернизация методов усиления контраста изображений между фазами в композитном никель-керамическом электроде при съемке методом РЭМ, что позволило получить надежные данные о микроструктуре образцов.

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

*разработана* методика количественного определения параметров микроструктуры композитов, которую можно использовать для оптимизации функциональных электрохимических материалов и увеличения эффективности работы твердооксидных электрохимических устройств;

*определено* влияние внешних факторов (температуры, парциальных давлений воды и водорода, скорости потока газа) на изменения параметров микроструктуры, приводящие к деградации электросопротивления никель-керамических электродов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на прецизионном и сертифицированном оборудовании: микроскопе JSM 5900LV (Jeol, Япония) с детекторами вторичных и обратно рассеянных электронов; микроскопе Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с детектором обратно рассеянных электронов, системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) Oxford Instruments INCA Energy 350 и системой дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) INCA Synergy Premium diffraction system с детектором Nordlys II F+; спектрометр XRF-1800 (Shimadzu, Япония) с волнодисперсионным детектором; спектрометре PREVAC (PREVAC, Польша), проведение необходимой калибровки которых обеспечило хорошую воспроизводимость и согласованность данных;

*идея* получения количественных характеристик микроструктуры композитных материалов основана на обобщении опыта изучения никель-керамических электродов в лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН;

*установлено* количественное совпадение результатов, полученных с использованием различных методов исследования, и соответствие их теоретическим принципам и фундаментальным представлениям.

*Личный вклад соискателя* состоит в разработке методики и определении параметров микроструктуры композитных материалов на основе цифрового анализа микрофотографий; разработке методики и проведении трехмерного моделирования микроструктур композитных материалов, проведении вычислительных экспериментов методом конечных элементов, планировании

экспериментов, обработке и анализе экспериментальных данных, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 1.4.4. Физическая химия** в работе изучены количественные взаимоотношения между микроструктурой и свойствами материалов  $\text{Ni-Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.18}\text{O}_{0.91}$  и  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам, работающим в области электрохимических устройств на твердых электролитах и занимающихся разработкой функциональных материалов для них, в частности, в Институте физики твердого тела РАН и Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им А. Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН и Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Институте химии твердого тела и Институте электрофизики УрО РАН, Институте естественных наук и математики Уральского федерального университета (г Екатеринбург).

Соискатель Хрустов А.В. исчерпывающе ответил на все заданные вопросы. В ходе защиты диссертации критических замечаний не возникло.

На заседании **25 мая 2022 г.** диссертационный совет постановил: за решение важной для развития физической химии твердых электролитов и разработки электрохимических материалов, используемых в твердооксидных топливных элементах, научной задачи – выявление природы деградиционных явлений в керметах Ni-YSZ и композитного эффекта в материалах  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{-La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с использованием методик моделирования микроструктуры и эффективной электрической проводимости, присудить Хрустову А.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **23** человек, из них **8** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - **23**, «против» - **0**, недействительных бюллетеней – **0**

Председатель диссертационного совета

доктор химических наук

Ученый секретарь совета

кандидат химических наук

26 мая 2022 г.



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна