

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 **07.02. 2018 г., № 2**

О присуждении **Еремину Вадиму Анатольевичу**, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата **химических** наук.

Диссертация «Изотопный обмен кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов» по специальности 02.00.04 – «физическая химия» принята к защите **29 ноября 2018 г., протокол № 8,** 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 Еремин Вадим Анатольевич 1986 года рождения, в 2009 году окончил химический факультет ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А. М. Горького» по специальности «Химия», в 2015 году окончил очную аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН, работает **младшим научным сотрудником** лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН.

**Диссертация выполнена** в лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН.

**Научный руководитель** – доктор химических наук ***Курумчин Эдхем Хурьятбекович***, главный научный сотрудник лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН.

**Официальные оппоненты:**

1. ***Красненко Татьяна Илларионовна***, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН;

2. ***Пийр Ирина Вадимовна***, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН, ***дали положительные отзывы о диссертации.***

**Ведущая организация** ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (г. Москва) в своем положительном заключении, подписанном Ярославцевым Андреем Борисовичем, доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН, заведующим лабораторией ионики функциональных материалов, указала, что в работе определены физико-химические характеристики и механизм межфазного обмена кислорода в перспективных оксидных электродных материалах на основе кобальтитов и кобальтитоферритов редкоземельных и щелочноземельных металлов с учетом состояния поверхности оксидов и нестехиометрии по кислороду, продемонстрирована плодотворность применения полученных результатов к анализу электродного процесса на оксидном электроде, что является существенным вкладом в развитие физической химии оксидных материалов для электрохимических устройств.

Соискатель имеет 42 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 21 работу общим объемом 9 печатных листов, из них в рецензируемых научных изданиях – **5 статей**. Получены **2 патента** РФ. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. Ananyev, M. V. Oxygen isotope exchange and diffusion in  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (Ln = Pr, Sm, Gd) with double perovskite structure / M. V. Ananyev, **V. A. Eremin**, D. S. Tsvetkov, N. M. Porotnikova, A. S. Farlenkov, A. Yu. Zuev, A. V. Fetisov, E. Kh. Kurumchin // Solid State Ionics. – 2017. – V. 304. – P. 96–106.
2. Tsvetkov, D. S. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and oxygen diffusion in the double perovskite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  / D. S. Tsvetkov, M. V. Ananjev, **V. A. Eremin**, A. Yu. Zuev, E. Kh. Kurumchin // Dalton Transaction. – 2014. – V. 43. – P. 15937–15943.
3. Berenov, A. Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  / A. Berenov, A. Atkinson, J. Kilner, M. Ananyev, **V. Eremin**, N. Porotnikova, A. Farlenkov, E. Kurumchin, H. J. M. Bouwmeester, E. Bucher, W. Sitte // Solid State Ionics. – 2014. – V. 268. – P.102–109.

**На автореферат прислали положительные отзывы:**

1. Доктор химических наук **Панов Г. И.**, главный научный сотрудник лаборатории окислительного катализа на цеолитах Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск. Вопросы и замечания:

- Что такое «двухатомный комплекс кислорода на поверхности оксида»?

- Что такое «формы кислорода в газовой фазе», на поверхности и в решетке оксида?

2. Доктор химических наук **Садыков В. А.**, заведующий лабораторией катализаторов глубокого окисления Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск:

- Не указаны погрешности определения коэффициента самодиффузии кислорода и скоростей стадий процессов обмена.

3. Доктор химических наук **Фетисов А. В.**, ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Как наличие ионов кобальта во внешнем слое кобальтита празеодима-бария может привести к изменению кислородной нестехиометрии в этом слое?

4. Кандидат химических наук **Беляев В. Д.**, старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск:

- Что автор подразумевает под двухатомным комплексом на поверхности?

5. Доктор физико-математических наук **Бурмистров В. А.**, декан химического факультета Челябинского государственного университета:

- Обработка поверхности влияет на результаты изотопных исследований?

- Можно ли на основании полученных результатов рекомендовать оптимальные составы оксидов для практического использования?

6. Доктор технических наук **Геча В. Я.**, заместитель директора по научной работе АО «Корпорация «ВНИИЭМ», г. Москва.:

- Не представлены методики синтеза образцов.

- Иллюстрации 5 и 9(б) содержат подписи названия осей на английском языке.

7-10. Доктор химических наук **Шуняев К. Ю.**, заведующий лабораторией аналитической химии Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург; доктор физико-математических наук **Белюсов В. В.**, заведующий лабораторией функциональной керамики Института металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва; кандидат химических наук **Калинина Л. А.**, профессор кафедры неорганической и физической химии, и кандидат химических наук **Кошелева Е. В.**, доцент той же кафедры Вятского государственного

университета, г. Киров; доктор химических наук **Шевченко В.Г.**, заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург. Без вопросов и замечаний.

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

Оппоненты являются признанными специалистами в области исследования структурных, термодинамических и термомеханических свойств оксидных соединений (Т. И. Красненко); электрических и магнитных свойств оксидов со структурой перовскита и пироклора (И. В. Пийр). Фундаментальные и прикладные исследования ведущей организации в области ионной подвижности в оксидных и материалах высоко оценены мировым научным сообществом.

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

*разработан* оригинальный, основанный на совместном применении данных изотопного обмена и импедансной спектроскопии подход, позволивший выявить составляющие поляризационного сопротивления электродной системы  $O_2, SmBaCo_2O_{6-\delta} | Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ ;

*предложена* модель для описания кинетики изотопного обмена кислорода кобальтитоферрита бария-стронция через элементарные реакции, учитывающая стадию диссоциации двухатомного комплекса кислорода в адсорбционном слое оксида, что позволило уточнить механизм обмена кислорода этого оксида и показать, что лимитирующая стадия обмена изменяется с температурой;

*доказано* влияние концентрации вакансий кислорода, а также их подвижности на значение коэффициента диффузии кислорода в оксидах  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$  ( $Ln = Pr, Sm, Gd$ ).

**Теоретическая значимость исследования заключается в том, что**

*доказано* влияние фазового и химического состава поверхности, а также сегрегации катионов бария и лантанидов на поверхности оксидов со структурой двойного перовскита на кинетику и механизм обмена кислорода газовой фазы с этими оксидами, в частности, на соотношение скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных методов для аттестации образцов и их исследования –

рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, атомно-эмиссионный анализ, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, метод изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, метод импедансной спектроскопии;

*предложены* критерии выбора физической модели процесса обмена кислорода газовой фазы с оксидами на основании информации о скоростях реакций изотопного перераспределения;

*раскрыта* взаимосвязь скоростей изотопного перераспределения со скоростями элементарных стадий процесса обмена кислорода оксидов;

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

*определены* коэффициенты обмена и диффузии кислорода для оксидов на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов, значения которых могут служить критериями при выборе функциональных материалов твердооксидных топливных элементов, электролизеров, кислородных мембран;

*выявлены* скоростьопределяющие стадии процесса обмена кислорода для всех изученных оксидов, что позволяет регулировать их каталитическую активность по отношению к обмену с кислородом газовой фазы, варьируя структуру электрода или внешние условия.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на сертифицированном оборудовании (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, растровые электронные микроскопы JSM-5900LV с волнодисперсионным микроанализатором INCA Wave 500 и MIRA 3 LMU, атомно-эмиссионный спектрометр Optima 4300 DV, рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800, спектрометрический комплекс на базе вакуумной системы Multiprob Compact с энергоанализатором EA-125, масс-спектрометр Agilent 5973N, импедансметры Z-500PRO и VersaSTAT 4) с проведением необходимой калибровки измерительных приборов, что обеспечило воспроизводимость и самосогласованность полученных данных;

*анализ* полученных методом растровой электронной микроскопии фотографий образцов и *обработка* экспериментальных данных, полученных методом

изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, осуществлены с помощью апробированных программ, разработанных в лаборатории твердооксидных топливных элементов ИВТЭ УрО РАН;

*погрешность определения* скорости межфазного обмена и коэффициента диффузии кислорода по данным метода изотопного обмена *оценивали* с помощью процедуры построения изолинии ошибки.

**Личный вклад соискателя** заключается в аттестации исследуемых материалов, подготовке образцов для экспериментов, сборке экспериментальной установки, проведении экспериментов, обработке полученных данных, их обобщении и обсуждении, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.04 – «Физическая химия»** в работе изучены скорости химических превращений кислорода газовой фазы в контакте со сложными оксидами при различных температурах и давлениях кислорода; количественные взаимоотношения между химическим составом исследованных материалов и их свойствами.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии оксидных материалов научная задача: установлены закономерности кинетики и выявлен механизм обмена кислорода газовой фазы с оксидами на основе кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов, перспективных для применения в качестве функциональных материалов в электрохимических устройствах.

На заседании **7 февраля 2018 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Еремину В.А.** ученую степень кандидата химических наук.

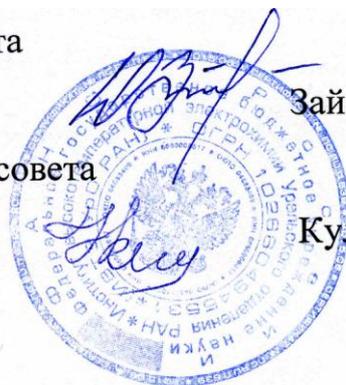
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **8** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **24** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **16**, против **3**, недействительных бюллетеней **2**.

Председатель диссертационного совета

доктор химических наук

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

08.02.2018