

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 27.02. 2019 г., № 5

О присуждении **Куимову Владимиру Михайловичу**, гражданину РФ,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Гетеросистема «плёночный электролит  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / композитный электрод»: взаимодействие и свойства» по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите 27 декабря 2018 г., протокол № 11, 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 Куимов Владимир Михайлович, 1988 года рождения, в 2012 году окончил химический факультет ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» по специальности «Химия», в 2015 году окончил очную аспирантуру в ИВТЭ УрО РАН,

работает младшим научным сотрудником лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Дунюшкина Лилия Адиевна*, ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

1. *Бамбуров Виталий Григорьевич*, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии соединений редкоземельных элементов ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН;

2. **Кочетова Надежда Александровна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный Университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина» **дали положительные отзывы о диссертации.**

**Ведущая организация** ФГБУН Институт электрофизики Уральского отделения РАН в своем положительном заключении, подписанном Калининой Еленой Григорьевной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории комплексных электрофизических исследований, указала, что в работе решена важная для развития электрохимии твердооксидных электролитов научная задача: установлены закономерности взаимодействия плёночного электролита  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с материалами несущих электродов, знание которых необходимо при разработке среднетемпературных ТОТЭ и других электрохимических устройств с плёночной мембраной.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 32 работы общим объемом 12 печатных листов, из них в рецензируемых научных изданиях – **9 статей**. Получен **1 патент** РФ. Вклад автора во всех случаях составляет не менее 50 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. Дунюшкина Л.А. Синтез, микроструктура и электрические свойства плёнок  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных на пористых подложках  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . / Л.А. Дунюшкина, **В.М. Куимов**, А.А. Панкратов, О.Г. Резницких, А.Ш. Халиуллина // Электрохимия. – 2016. – Т. 52. – С. 1186-1192.
2. Дунюшкина Л.А. Электродные материалы для твёрдооксидных топливных элементов с протонпроводящим электролитом на основе  $\text{CaZrO}_3$  / Л.А. Дунюшкина, А.В. Кузьмин, **В.М. Куимов**, А.Ш. Халиуллина, М.С. Плеханов, Н.М. Богданович // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – С. 217-226.
3. **Куимов В.М.** Синтез и электропроводность плёнок электролита  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$  на несущих композиционных электродах / В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, А.А. Панкратов, Б.Д. Антонов, Л.А. Дунюшкина // Электрохимия. – 2018. – Т. 154. – С. 195-203.

## На автореферат прислали положительные отзывы:

1) Кандидат физико-математических наук **Агарков Д.А.**, заведующий лабораторией топливных элементов Московского физико-технического института, г. Долгопрудный. Вопросы и замечания:

- Мало сказано о преимуществах ТОТЭ с протон-проводящими электролитами.
- Сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов слишком высоки.
- Нужно было бы добиваться в экспериментах снижения сопротивления.
- Необходимы ресурсные испытания.

2) Кандидат химических наук **Халиуллин Ш.М.**, старший научный сотрудник лаборатории химии соединений редкоземельных элементов Института химии твёрдого тела, г. Екатеринбург:

- Почему на дифрактограмме (рис. 3 г) левый сателлит пика с максимальной интенсивностью исчезает при увеличении температуры от 600 до 800°C?
- На графиках величины  $U$  и  $P$  удобнее размещать на разных осях.

3) Доктор химических наук **Попова С.С.**, профессор кафедры технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств Энгельсского технологического института:

- Отсутствует описание экспериментальных методик.
- Графики содержат только иллюстративную информацию без анализа.

4) Доктор химических наук **Бушкова О.В.**, заведующий лабораторией перспективных функциональных материалов химических источников тока Института химии твёрдого тела, г. Екатеринбург:

- Можно ли использовать кристаллогидраты в качестве весовых форм солей?

5) Кандидат химических наук **Лысков Н.В.**, заведующий лабораторией инженерии материалов для твёрдотельных устройств Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка:

- Каково мольное соотношение компонентов в композитных электродах?
- Следовало привести расчетные значения КТР исследуемых материалов.

- Как тип подложки влияет на соотношение объёмной и зернограничной составляющей проводимости плёнки CZY?

- Каковы толщина несущего анода, а также состав и скорость потоков анодного и катодного газа?

- Проводили ли анализ морфологии плёночного электролита до и после электрохимических испытаний топливной ячейки?

6) Кандидаты химических наук **Калинина Л.А.**, профессор кафедры неорганической и физической химии Вятского государственного университета и **Кошелева Е.В.**, доцент той же кафедры, г. Киров:

- Затруднено восприятие рисунков 2б и 8.

- Как контролировали равномерность смешения порошков?

- Чем обоснован выбор температуры и длительности синтеза композитов?

7) Кандидат технических наук **Соловьёв А.А.**, заведующий лабораторией прикладной электроники Института сильноточной электроники, г. Томск:

- Защищаемые положения сформулированы в виде абстрактных результатов.

8) Кандидат химических наук **Подкорытов А.Л.**, доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.:

- Чем обусловлен выбор спиртовых растворов солей в качестве прекурсоров?

- Почему в композитах использовали разный электролит (CZY и CZS)?

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

Оппоненты являются признанными специалистами в области синтеза, структуры и транспортных свойств твердых электролитов (В.Г. Бамбуров); электропереноса и структуры твёрдых оксидных ионных и смешанных проводников (Н.А. Кочетова). 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* алгоритм оценки взаимодействия плёночного электролита с материалом несущего электрода, включающий в себя определение химической стабильности и термической совместимости компонентов системы, фазового и элементного состава, микроструктуры и электрических свойств осажденных из раствора пленок, а также электрохимических характеристик изготовленных с их использованием топливных ячеек;

*предложены* перспективные материалы несущих электродов – ферротитанат стронция  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (STF) и композит цирконата кальция  $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  с никелем (Ni-CZS), обладающие химической устойчивостью и термической совместимостью в контакте с плёночным электролитом  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (CZY);

*доказано* влияние процессов диффузионного взаимодействия между плёночным электролитом и материалом подложки (STF и композитами цирконата кальция с металлами Cu, Fe, Ni и Pd) на химический состав, величину и природу проводимости электролита.

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

*доказано* наличие в пленке CZY, полученной химическим осаждением из растворов, катионов подложки (Sr, Ti, Fe или Ni), концентрация которых снижается по мере удаления от границы с подложкой;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных методов для аттестации образцов и их исследования – рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, гранулометрический анализ, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, метод гидростатического взвешивания в керосине, измерение газопроницаемости образцов, измерение электропроводности образцов на постоянном токе и методом электрохимического импеданса, измерение чисел переноса с применением газовых концентрационных ячеек;

*изложены факты влияния материала подложки на энергию активации электропроводности пленок CZY (55 и 101 кДж/моль на подложке STF и никель-кермете соответственно);*

*раскрыта связь чисел ионного переноса с толщиной пленки - при уменьшении этой величины от 4 до 2 мкм значения чисел переноса ионов изменяются от 0.96 до 0.86 вследствие увеличения доли электронной проводимости, обусловленной диффузией никеля из несущего электрода в электролит.*

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

*создана модельная топливная ячейка  $pO_2(2)Pt|Ni-CZS|CZY|Pt,pO_2(1)$ , мощность которой при температуре 700°C составила 0.15 и 0.85 мВт/см<sup>2</sup> при толщине электролита 4 и 2 мкм соответственно;*

*определена основная причина низкой мощности топливных ячеек с плёночным электролитом CZY – поляризационные потери на несущем аноде Ni-CZS, минимизация которых возможна путём уменьшения толщины анода и оптимизации его структуры.*

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены на сертифицированном оборудовании (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200, растровый электронный микроскоп MIRA 3 LMU с приставками для элементного анализа INCA Energy 200, рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800, прибор для гранулометрического анализа Malvern Mastersizer 2000, прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter, масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos, импедансметры Parstat 2273-SVS и P-45X) с проведением необходимой калибровки измерительных приборов, что обеспечило воспроизводимость и самосогласованность полученных данных;*

*анализ данных, полученных методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, и обработка спектров импеданса осуществлены с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus и программы для обработки данных импедансной спектроскопии «Эквивалентные схемы» соответственно.*

*погрешность определения* концентрации, диффундирующих катионов подложки STF в плёнку CZY *оценивали* с помощью процедуры построения изолинии ошибки.

**Личный вклад соискателя** заключается в написании литературного обзора, подготовке образцов для проведения экспериментов, проведении экспериментов по измерению пористости подложек, электропроводности плёнок и электрохимических характеристик топливных ячеек, обработке полученных данных, их обобщении и обсуждении, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – «Электрохимия»** в работе изучены транспортные свойства твердых пленочных электролитов и процессы на границах их раздела с материалами несущих электродов.

Диссертация представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии твёрдых плёночных электролитов научная задача: изучено взаимодействие протонного плёночного электролита, полученного химическим растворным методом, с материалами несущих электродов, а также влияние этого взаимодействия на свойства и характеристики топливных ячеек.

На заседании **27 февраля 2019 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Куимову В.М.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **5** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **20**, против **0**, недействительных бюллетеней **0**.

Председатель диссертационного совета

Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета

Кулик Нина Павловна



28 февраля 2019 г.