

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ  
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК.

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от **07 октября 2020 г., № 12**  
о присуждении **Осинкину Денису Алексеевичу**, гражданину РФ,  
ученой степени доктора **химических** наук.

Диссертация “Окисление водорода и деградационные процессы на электродах твердооксидных электрохимических устройств” по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите **02 июня 2020 г., протокол № 9** 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 Осинкин Денис Алексеевич, 1983 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук “Электрохимическое поведение Ni-керметных электродов, модифицированных диоксидом церия, в контакте с твёрдыми кислородпроводящими электролитами” защитил в 2010 году в диссертационном совете Д 004.002.01 на базе ИВТЭ УрО РАН,

работает **старшим научным сотрудником лаборатории твердооксидных топливных элементов** ИВТЭ УрО РАН.

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

**Официальные оппоненты:**

1. ***Собянин Владимир Александрович***, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах ФГБУН Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;

2. ***Пийр Ирина Вадимовна***, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального исследова-

тельского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»;

3. **Бурмистров Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, профессор, декан химического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» **дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** ФГБУН Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) в своём положительном заключении, подписанным Добровольским Юрием Анатольевичем, доктором химических наук, профессором, руководителем Центра НТИ, и Укше Александром Евгеньевичем, доктором физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории твердотельных электрохимических систем, указала, что результаты работы внесут значимый вклад в развитие электрохимии и будут востребованы при совершенствовании разработок в области твердооксидных электрохимических устройств.

Соискатель имеет более 120 опубликованных работ, в том числе более 80 по теме диссертации: **27 статей** в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, 2 патента, одно авторское свидетельство на программу для ЭВМ и более 50 тезисов докладов на конференциях. Вклад автора во всех случаях составляет 30–100%.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Osinkin D.A.**, Kuzin B.L., Bogdanovich N.M. Gas diffusion hindrances on Ni cermet anode in contact with  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  solid electrolyte // Rus. J. Electrochem. – 2009. – V. 45. – P. 483–489.

2. **Osinkin D.A.**, Bogdanovich N.M., Gavrilyuk A.L. Rate determining steps of fuel oxidation over  $CeO_2$  impregnated Ni-YSZ in  $H_2+H_2O+CO+CO_2$  ambient // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 199. – P. 108–115.

3. Gavrilyuk A.L., **Osinkin D.A.**, Bronin D.I. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy // Rus. J. Electrochem. – 2017. – V. 53. – P. 575–588.

4. **Osinkin D.A.** Kinetics of CO oxidation and redox cycling of  $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$  electrode for symmetrical solid state electrochemical devices // J. Power Sources. – 2019. – V. 418. – P. 17–23.

5. **Osinkin D.A.** Complementary effect of ceria on the hydrogen oxidation kinetics on Ni -  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  anode // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 330. – P. 135257.

## **На автореферат диссертации прислали положительные отзывы:**

**1. Доктор химических наук Садыков В.А.**, заведующий лабораторией катализаторов глубокого окисления Института катализа СО РАН, г. Новосибирск:

– Насколько перспективны аноды на основе феррита стронция для ТОТЭ?

**2. Доктор технических наук Магарил Е.Р.**, заведующий кафедрой экономики природопользования Уральского федерального университета, г. Екатеринбург:

– Было ли подтверждено наличия NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiOOH в газовой фазе?

– Можно ли Ваши разработки использовать для внедрения в производство?

**3. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук Немудрый А.П.**, директор Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск:

– Поясните выбор составов газовых смесей на рисунке б.

– Правомерно ли использовать уравнение 2 для расчёта  $D_{AB}$ ?

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

– Какова стабильность электрода из ферромолибдата стронция во времени?

**5. Доктор химических наук Патракеев М.В.**, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

– Чем обусловлено немонотонное уменьшение никеля в электроде во времени?

– Почему спекание частиц никеля ведет к увеличению электропроводности?

– Универсален ли вывод 2 о природе скоростьопределяющих стадий?

**6. Доктор химических наук Парфенюк В.И.**, главный научный сотрудник Института химии им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново:

– Не указана погрешность при расчетах методами DRT и НМНК.

– Есть неудачные фразы: "...деградация омического сопротивления".

**7. Доктор физико-математических наук Кривенко А.Г.**, заведующий лабораторией лазерной электрохимии Института проблем химической физики РАН, г. Черноголовка:

– Раздел "Выводы" содержит помимо выводов и результаты самой работы.

**8. Доктор технических наук Попова О.В.**, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности и защиты окружающей среды Донского государственного технического университета, г. Ростов -на-Дону:

– В формуле на странице 7, возможно, опечатка.

– Может ли быть равновесным потенциал электрода в газовой смеси, компоненты которой взаимодействуют друг с другом?

**9.** Доктор химических наук **Базанов М.И.**, заведующий кафедрой аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета:

– Может ли быть несколько лимитирующих процесс стадий?

– Что такое электрохимическая активность?

– Что такое межфазный обмен кислорода газовой фазы с кислородом электрода?

– Рис.3 и его описание не соответствуют друг другу.

– Каким параметром определяется скорость деградации активности электрода?

**10-11.** Доктор химических наук **Попова С.С.**, профессор Энгельсского технологического института и доктор физико-математических наук **Белоусов В.В.**, заведующий лабораторией функциональной керамики Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва. Без вопросов и замечаний.

**Выбор ведущей организации и официальных оппонентов.** Официальные оппоненты являются признанными специалистами в области каталитических процессов в твердооксидных топливных элементах (В.А. Собянин), структуры сложнооксидных соединений и ионного переноса (И.В. Пийр), получения твердых электролитов и изучения их структурных и транспортных характеристик (В.А. Бурмистров). В ведущей организации Институте проблем химической физики РАН в “Центре компетенции НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии” под руководством доктора химических наук, профессора Добровольского Ю.А. проводятся исследования новых функциональных материалов для химических источников энергии, сотрудники лабораторий инженерии материалов для твердотельных устройств и твердотельных электрохимических систем занимаются разработками в области твердооксидных топливных элементов и их компонентов.

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

*разработан* способ анализа спектров электрохимического импеданса, основанный на комбинировании методов нелинейных наименьших квадратов и распределения времен релаксации, который позволяет идентифицировать стадии электродных реакций, ограничивающие мощностные характеристики топливного элемента;

*предложены* маршруты электродных реакций окисления водорода, монооксида углерода и восстановления кислорода на  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электроде, скорости которых зависят от скорости межфазного обмена кислорода электрода с кислородом газовой фазы;

*доказано* экспериментально на примерах никель-керамического,  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  и  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  электродов, что на основе результатов исследований механизмов электродных реакций и деградиционных явлений можно целенаправленно влиять на природу и/или скорость стадий, ограничивающих электрохимическую активность электродов и снижать скорость деградиционных процессов.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что**

*доказано*, что скорость окисления водорода на  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электроде в основном определяется медленной диссоциацией адсорбированного на поверхности молекулярного водорода, которую можно существенно ускорить введением в электрод высокодисперсного никеля;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение электропроводности на постоянном токе, метод электрохимического импеданса, вольт-амперометрия, метод прерывания тока;

*изложены* закономерности изменения во времени параметров микроструктуры несущих никель-керамических электродов (пористости, размеров частиц никеля, протяженности трехфазной границы никель/электролит/газ), которые могут быть использованы при моделировании деградиционных явлений;

*раскрыты* причины ухудшения функциональных характеристик никель-керамических электродов во времени, обусловленные как обратимой адсорбцией отрицательно заряженных гидроксид ионов на активных центрах электрода при потенциале положительнее потенциала нулевого заряда никеля, так и необратимым уменьшением массовой доли никеля в электроде в ходе длительных испытаний;

*изучено* влияние взаимной диффузии газов топливной смеси на электрохимическую активность никель-керамических электродов, учет которого позволяет прогно-

зировать изменение активности электрода в зависимости от состава газового окружения.

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

*определено* влияние внешних факторов (температуры, парциальных давлений воды и водорода, скорости потока газа) на скорость и степень деградации несущих никель-керамических электродов, с учетом которого могут быть выбраны оптимальные условия их эксплуатации;

*представлены* рекомендации по повышению эффективности работы никель-керамических электродов при помощи катодной поляризации и/или термоциклирования после их длительной эксплуатации; а также регенерации  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  анода окислительно-восстановительным циклированием после его отравления углеродом или серой;

*созданы* единичные твердооксидные топливные элементы на несущем никель-керамическом аноде и на несущем катоде на основе манганита лантана стронция, мощность которых (более  $2 \text{ Вт/см}^2$  и  $1.6 \text{ Вт/см}^2$ , соответственно) находится на уровне лучших мировых аналогов.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

*результаты получены* на прецизионном и сертифицированном оборудовании ЦКП ИВТЭ УрО РАН “Состав вещества” (дифрактометре D-MAX 2200, растровых электронных микроскопах JSM 5900LV и MIRA 3 LMU, приборе МЕТА СОРБИ N4.1, а также высокоточном оборудовании фирмы Solartron;

*установлены* согласованность результатов, полученных с использованием различных методов, а также их соответствие теоретическим принципам и фундаментальным представлениям;

*использованы* современные методики обработки полученных экспериментальных данных: программа “Fullprof” для полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвельда; программа “Zview” для обработки данных импедансной спектроскопии; программа “DRTcalc”, работающая в среде MATLAB, для расчета функций распределения времен релаксаций.

*Личный вклад соискателя* состоит в постановке задач и выборе объектов исследований, проведении большинства электрохимических экспериментов и всех дол-

говременных испытаний, анализе результатов импеданс-спектроскопических исследований, разработке подхода к анализу спектров импеданса на основе комбинирования метода распределения времен релаксаций и нелинейного метода наименьших квадратов, обобщении и интерпретации полученных данных, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05** – “Электрохимия” в работе изучены электродные системы с твердыми кислородпроводящими электролитами, границы раздела фаз в них и процессы на этих границах.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования научным учреждениям и промышленным предприятиям, занимающимся исследованиями и разработкой электрохимических устройств с твердооксидными электролитами, таким как Институт физики твердого тела РАН и Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), ОАО «ОНПП Технология» (г. Обнинск), ФГУП «Крыловский государственный научный центр» (г. Санкт-Петербург), ООО «Завод электрохимических преобразователей» (г. Новоуральск), Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), Институт химии твердого тела и механохимии и Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск).

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы, направленных на выявление природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций и деградиационных процессов в электродных системах с твердыми кислородпроводящими электролитами, необходимых для создания эффективных электрохимических устройств, можно квалифицировать как крупное научное достижение в области электрохимии твердооксидных систем.

На заседании **07 октября 2020 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Осинкину Д.А.** ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационного совета в количестве **22** человек, из них **7** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **20**, против **1**, недействительных бюллетеней **1**

Председатель диссертационного совета  
Ученый секретарь диссертационного совета



Зайков Юрий Павлович  
Кулик Нина Павловна  
08 октября 2020 г.