



Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОФИЗИКИ**  
Уральского отделения  
Российской академии наук  
(ИЭФ УрО РАН)

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106  
Тел. (343) 267-87-96 Факс (343) 267-87-94  
ОКПО 04839716 ОГРН 1026604936929  
ИНН/КПП 6660007557/667101001

06.02.2019г. № 16346-1256-33  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора  
Института электрофизики  
УрО РАН, д.ф.-м.н.



Г.Ш. Болтачев

«06» февраля 2019 г.

### ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу  
КУИМОВА ВЛАДИМИРА МИХАЙЛОВИЧА  
«ГЕТЕРОСИСТЕМА «ПЛЁНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ  
 $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОД»: ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И  
СВОЙСТВА»

представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.05 – «Электрохимия»

Диссертационная работа Куимова Владимира Михайловича посвящена изучению взаимодействия плёночного электролита  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (CZY), полученного химическим растворным методом, с материалами несущих электродов (Cu- $\text{CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (CZS), Fe-CZS, Ni-CZS, Pd-CZY и  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (STF)) и влиянию этого взаимодействия на электропроводность плёночного электролита и свойства электрохимической системы.

#### Актуальность темы диссертационной работы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – высокоэффективные устройства прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию. Основными достоинствами ТОТЭ являются высокий КПД и экологичность. При этом высокие рабочие температуры обеспечивают ТОТЭ ряд преимуществ перед другими типами топливных элементов (полимерными, расплав-карбонатными, фосфорнокислыми и пр.): 1) возможность работы практически на любом углеводородном топливе, 2) не требуются драгметаллы (например, Pt) для катализа электродных реакций и 3) подходят для формирования гибридной системы с газовой турбиной. Однако именно высокие рабочие температуры препятствуют коммерциализации ТОТЭ и ответственны за такие их недостатки как: 1) ограниченный выбор материалов компонентов ТОТЭ, 2) высокие скорости деградации, 3) высокие термические напряжения и 4) длительное время запуска. Таким образом, снижение рабочих температур ТОТЭ является актуальной задачей.

Основными компонентами ТОТЭ, определяющими его внутреннее сопротивление, являются газоплотный электролит и два пористых электрода (анод и катод). Причем наибольшим удельным омическим сопротивлением характеризуется твердый электролит. Поэтому, во-первых, стараются сделать слой электролита как можно тоньше, во-вторых, найти более проводящие материалы электролитов. Относительно недавно исследователи обратили внимание на электролиты с протонной проводимостью, которые характеризуются более высокой проводимостью по сравнению с электролитами с кислород-ионной проводимостью. Таким образом, использование протонпроводящих тонкопленочных материалов должно позволить снизить рабочую температуру ТОТЭ до 500-600°C.

Однако для применения в ТОТЭ плёночный электролит необходимо получить на несущем пористом электроде, который, в большинстве случаев, содержит диффузионно-подвижные катионы металлов. Взаимодействие подложки с плёнкой может существенно повлиять на свойства электролита, а также привести к деградации самого электрохимического устройства. Поиск эффективных материалов несущих электродов и изучение взаимодействия и свойств плёнок электролита на несущих электродах является актуальными задачами исследования.

### **Структура и основное содержание диссертации**

Диссертационная работа Куимова Владимира Михайловича состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка условных обозначений и списка литературы. Диссертация изложена на 146 страницах, включая 98 рисунков и 10 таблиц. Список литературы включает 172 источника.

**Во введении** соблюдены все требования: обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи, показаны научная новизна и практическая значимость, приведены научные положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность полученных данных, отображен личный вклад соискателя. Также представлены сведения об апробации результатов работы, описана структура диссертации.

**В главе 1** представлен обзор литературы по тематике диссертации. Достаточно подробно описаны современные данные в области получения и исследования электролитов на основе цирконатов щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) и разработки ТОТЭ с плёночным электролитом. Рассмотрены методы получения и свойства цирконатов ЩЗЭ в керамическом и плёночном состоянии. Приведён хороший обзор электродных материалов для ТОТЭ с протонным электролитом, на основании которого обосновывается выбор композиционных метал-керамических подложек и керамики STF, в качестве электродов для цирконата кальция. Проведён анализ литературных данных о взаимодействии в системе электрод/электролит, который подчёркивает, что диффузионное взаимодействие может приводить к сильному изменению состава и свойств плёночного электролита. Показано влияние этого взаимодействия на электрохимические характеристики топливных ячеек. На основе анализа имеющихся в литературе данных производится постановка цели и задач диссертации.

**В главе 2** описана краткая характеристика методик синтеза электродных материалов, а так же получения плёночных электролитов. В работе использован широкий спектр экспериментальных методик: гранулометрический и термический анализ, рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ),

энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, гидростатическое взвешивание, метод дилатометрии, четырёхзондовый метод определения сопротивления материалов и метод импедансной спектроскопии.

**В главе 3** описаны методики синтеза и формирования несущих электродов STF, Cu-CZS, Fe-CZS, Ni-CZS и Pd-CZY. Представлены результаты изучения электропроводности электродов, химической устойчивости и термической совместимости электродов в контакте с цирконатом кальция. На основании измерений, проведенных в широком интервале  $pO_2$  и температур, был сделан выбор наиболее стабильных и совместимых с электролитом материалов электродов.

**Глава 4** посвящена получению плёночных электролитов CZY на разных подложках современным химическим растворным методом. Первый раздел главы посвящен отработке получения газоплотных плёнок на пористых несущих электродах. Следует отдельно отметить попытку понизить температуру получения плёнки с целью снижения риска возможного взаимодействия с подложкой. Однако показано, что для получения однофазного цирконата кальция всё-таки необходима температура –  $1000^\circ\text{C}$ . Последующие разделы главы посвящены исследованию взаимодействия плёночного электролита CZY с несущими электродами. Полученные результаты убедительно демонстрируют, что в случае присутствия в подложке диффузионно-подвижных катионов металлов, их взаимодействие с плёночным электролитом может привести к деградации плёнки, что наблюдается для систем CZY/Cu-CZS, CZY/Fe-CZS и CZY/Pd-CZY.

**В главе 5** представлены данные о влиянии взаимодействия плёночного электролита с несущим электродом на электропроводность плёнки. В частности, интересным фактом является то, что материал подложки может оказывать влияние на электрические свойства плёночного электролита. Отмечается, что в случае с плёнкой CZY, полученной на керамике STF, диффузия ионов подложки в плёнку приводит к положительному эффекту – снижению энергии активации проводимости, тогда как для плёнок, полученных на никель-керметных подложках, такого эффекта не происходит. В работе приводится разумное объяснение, что в случае с плёнкой на STF происходит сегрегация диффундирующих катионов на межзёрненных границах, что может снижать вклад зернограничного сопротивления плёнки.

**Глава 6** посвящена исследованию электрохимических характеристик топливных ячеек с плёночным электролитом CZY на несущем никель-керметном аноде. Показано, что с уменьшением толщины плёнки, диффузия ионов никеля приводит к росту электронной проводимости электролита. Проведённые исследования позволили получить важный результат и установить, что плёнки, полученные химическим растворным методом, не должны быть тонкими, а в случае с несущим никель-керметным их толщина должна быть не менее 4 мкм для поддержания высоких чисел переноса ионов. Исследованные в работе топливные элементы с такими плёнками продемонстрировали низкие удельные мощности, однако автор приводит объяснение причины, приводящей к низкой мощности, и предлагает способы её решения, что является достоинством работы.

В конце диссертационной работы приведены основные выводы, которые содержат основные и принципиально новые полученные результаты.

### **Научная новизна диссертационной работы**

Основные научные результаты представленной работы, несомненно, являются новыми и оригинальными. Как наиболее значимые можно выделить следующие результаты автора:

1. Впервые получены данные об электропроводности, химической и термической стабильностях композитных материалов  $\text{Cu-CaZr}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (CZS), Fe-CZS, Ni-CZS и Pd-CZY и керамики  $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (STF) – кандидатов для электродов протонпроводящего электролита  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (CZY). А также исследовано взаимодействие электродных материалов с CZY.

2. Отработано формирование газоплотного тонкого (2-4 мкм) слоя электролита CZY на пористых подложках методом растворного осаждения. Исследовано влияние параметров формирования пленки на ее фазовый и элементный составы и микроструктуру.

3. Определено влияние химического взаимодействия электродных материалов с пленкой электролита CZY на природу переноса заряда и электропроводность электролита.

### **Значимость результатов, полученных автором диссертационной работы для науки и практики**

Научная значимость результатов диссертационной работы Куимова В.М. заключается в комплексном исследовании ряда материалов претендующих на роль электродов ТОТЭ с протонпроводящим электролитом  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (CZY). Использование протонпроводящих электролитов – относительно новое направление в разработке ТОТЭ и поиск подходящих (в том числе «отсев» неудовлетворяющих требованиям) электродных материалов является важной задачей.

Кроме того, определены числа переноса ионов в плёночном электролите CZY на никель-керметном аноде и сформулированы рекомендации относительно оптимальной толщины плёночного электролита при разработке электрохимических устройств. В работе сделан анализ мощностных потерь, который показал, что при разработке топливных ячеек следует уделить особое внимание материалу несущего анода.

### **Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов**

Степень обоснованности и достоверности результатов диссертационной работы обеспечивается систематическим характером исследований, большим массивом экспериментальных данных, коррелирующим с литературными данными, а также комплексным подходом к проводимым исследованиям. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных приборов и методов измерения.

Основное содержание диссертационной работы докладывалось автором на 18 международных и всероссийских конференциях, а также отражено в 9 научных публикациях в зарубежных и отечественных рецензируемых журналах включенных в перечень ВАК. Кроме того, полученные данные послужили основой для одного патента.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть востребованы, в первую очередь, среди российских исследователей, научных учреждений и промышленных предприятий, занимающихся разработкой тонкопленочных

твердооксидных топливных элементов при проведении опытно-конструкторских или опытно-технологических работ.

Представленные в работе результаты представляют интерес для таких организаций, как Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), ОАО «ОНПП Технология» (г. Обнинск), ФГУП «Крыловский государственный научный центр» (г. Санкт-Петербург) и других организаций, занимающихся разработкой технологий изготовления ТОТЭ.

### **Замечания по диссертации**

1. Определено, что КТР композитов с металлами меньше КТР композитов с оксидами. Данные результаты не достаточно объяснены в диссертации, т.к. известно, что металлы характеризуются большим КТР, чем их оксиды. (п. 3.3, табл. 3.3.1)
2. В диссертационной работе автор не приводит убедительного объяснения, по какой причине происходит растрескивание композита CuO-CZS при отжиге в атмосфере водорода и не происходит на других композитах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CZS, NiO-CZS, тогда как восстановление до металлов происходит во всех случаях.
3. В диссертации автором справедливо отмечается, что величина вязкости растворов и суспензий влияет на пленкообразование при формировании тонкого слоя твердого электролита ТОТЭ, в то же время нигде в диссертации не указана вязкость используемых растворов и суспензий.
4. Поверхность подложки STF содержит поры размером до нескольких десятков микрон (рис. 3.2.2), диссертант формирует на такой поверхности 2-4 мкм электролитную пленку раствором методом, фактически пропитывая пористую подложку материалом электролита. Неясно, на какую глубину происходит внедрение пленкообразующего раствора электролита в электродный материал. И не препятствует ли крупнопористая структура поверхности подложки формированию тонкопленочного покрытия раствором методом.
5. В гл. 6 при проведении измерений топливных ячеек, возможно, происходило натекание по водороду, которое будет сильнее, чем по воздуху. Возможно, именно этим объясняется низкое напряжение разомкнутой цепи.
6. В тексте диссертации встречается ряд описок и неточностей. Некоторые из них приведены ниже:
  - имеется терминологическая неточность на стр. 18 приведено квазихимическое уравнение 1.4.1, которое содержит  $\text{OH}^{\bullet}_\text{O}$ , обозначенный как протон, локализованный на ионах кислорода, а на стр. 20 -  $\text{OH}^{\bullet}_\text{O}$  – как гидроксид-ион в позиции иона кислорода.
  - пункт 2.2: Вместо дисперсионной фазы должно быть написано дисперсная фаза - исследуемый порошок.
  - рис. 2.11.2: В подписи к рисунку нет расшифровки обозначения электродов.
  - фигурируют разные единицы измерения поляризационного сопротивления ( $\text{Om}^*\text{cm}^2$  и  $\text{Om}/\text{cm}^2$ ).

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

### Общее заключение по работе

В целом диссертация и автореферат написаны ясным научным языком и имеют чётко прослеживаемую логику изложения. Содержание диссертации и автореферата полностью соответствуют друг другу.

Тема и содержание диссертационной работы полностью соответствуют паспорту специальности 02.00.05 – «Электрохимия». Согласно формуле специальности в работе изучены транспортные свойства твердых пленочных электролитов и процессы на границах их раздела с материалами несущих электродов. Область исследования соответствует п. 1 «Транспортные свойства ионных систем», п. 4 «Оптимизация электролитов и электродных материалов» и п. 8 «Исследование топливных элементов».

Диссертационная работа Куимова Владимира Михайловича «Гетеросистема «плёночный электролит  $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  / композитный электрод»: взаимодействие и свойства» представляет собой законченное исследование, в котором 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, необходимые при разработке среднетемпературных ТОТЭ и других электрохимических устройств с плёночной мембраной.

По общему объёму выполненного исследования и полученных результатов, научной новизне, актуальности и практической значимости представленная диссертационная работа соответствует требованиям пункта II.9 Положения о присуждении учёных степеней от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г № 335), а её автор, Куимов Владимир Михайлович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия».

Отзыв на диссертацию Куимова В.М. рассмотрен и утвержден на расширенном заседании научного семинара лаборатории комплексных электрофизических исследований ИЭФ УрО РАН, протокол заседания № 2 от 06 февраля 2019 г.

С.н.с. лаборатории комплексных  
электрофизических исследований,  
к.х.н.

Е.Г. Калинина

Подпись старшего научного сотрудника, к.х.н. Калининой Е.Г. заверяю:  
Ученый секретарь ИЭФ УрО РАН,  
к.ф.-м.н.

Е.Е. Кокорина

Калинина Елена Григорьевна  
Кандидат химических наук,  
02.00.04 – «Физическая химия»  
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики  
Уральского отделения Российской академии наук  
Тел.: 8 (950) 205-04-91  
E-mail: [jelen456@yandex.ru](mailto:jelen456@yandex.ru)



**Сведения о ведущей организации:**

Полное и сокращенное  
наименование организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт электрофизики Уральского отделения  
Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН).

Почтовый адрес

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106.

Телефон

(343) 267-87-96

Адрес электронной почты

admin@iep.uran.ru

Адрес сайта организации

<http://www.iep.uran.ru/>