

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.136.01 (Д 002.100.02),
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ИМЕНИ Ю.А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 6 декабря 2022 г. № 9

О присуждении Агарковой Екатерине Алексеевне, гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Многослойные Ni-керметные аноды с тонкопленочными электролитами для высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 26.09.2022 г. (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.1.136.01 (Д 002.100.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2, 142432, Россия) на основании приказа Минобрнауки от 17.10.2019 г. № 965/нк.

Соискатель Агаркова Екатерина Алексеевна, 29.09.1993 г. рождения, в 2021 г. окончила аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук по направлению подготовки 22.06.01 Технологии материалов. Диплом об окончании аспирантуры выдан 5 июля 2021 г. С 2015 по 2022 г. работала младшим научным сотрудником Лаборатории спектроскопии дефектных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук. С 21 октября 2022 г. является младшим научным сотрудником Лаборатории Водородной энергетики. Диссертация выполнена в Лаборатории спектроскопии дефектных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Научный руководитель:

Бредихин Сергей Иванович – доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией спектроскопии дефектных структур Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Бронин Димитрий Игоревич – доктор химических наук, заведующий Лабораторией твердооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
2. Меркулов Олег Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Оба оппонента высказали ряд замечаний по работе Агарковой Е.А., связанных с приготовлением композитного материала и суспензии на его основе, с обработкой спектров импеданса, долгосрочными испытаниями топливных элементов, а также с используемой терминологией и оформлением текста. При этом оппоненты отмечают, что высказанные замечания не снижают общей высокой положительной оценки диссертационной работы. Оба оппонента заключают, что диссертационная работа Агарковой Е.А. является законченным научным исследованием и соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук согласно п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, а ее автор достоин присвоения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), в своем **положительном отзыве**, подписанном доктором химических наук, член-корреспондентом РАН Немудрым Александром Петровичем, указала, что «исследования и разработки в области ТОТЭ второго поколения вызывают большой интерес и, безусловно, являются крайне актуальными». В качестве замечаний отмечено следующее:

1. Как известно, сера снижает каталитическую активность металлического никеля при окислении топлива, почему в работе был выбран сульфат никеля? Не может ли он частично отравлять никель?
2. Не проявляется ли «эффект памяти» – деформация листов при спекании, деформированных при намотке на вал в процессе литья на движущуюся ленту.

3. Стр. 97. Влияет ли способ спекания катода LSC (in-situ спекание в процессе съемок и стандартное спекание) на мощностные характеристики ТОТЭ? Рекомендован ли in-situ способ спекания в технологическом цикле или он выбран лишь для лабораторных исследований с целью сохранения механической прочности ТОТЭ1?
4. Стр. 110. Итоговое сравнение мощностных характеристик ТОТЭ1 и ТОТЭ2 с ТОТЭ на основе коммерческой подложки. Насколько существенно данное различие в пользу ТОТЭ1 и ТОТЭ2? Подкреплено ли данное заявление статистикой?
5. В работе есть ряд неудачных выражений и опечаток, например, на стр. 47, 51-53, 62 диссертации и на стр. 18 и 22 автореферата.

В заключительной части отзыва указываются, что «данные замечания не снижают общей высокой оценки работы». Диссертационная работа Агарковой Е.А. «является законченным научным исследованием и полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук согласно «Положению о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор, Агаркова Екатерина Алексеевна, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния».

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, из них 3 по теме Диссертации:

1. Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: fabrication and electrochemical performance / E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Materials Letters. – 2021. – V. 283. – P. 128752.
2. Relationships between mechanical stability of the anode supports and electrochemical performance of intermediate-temperature SOFCs / E.A. Agarkova, O.Yu. Zadorozhnaya, I.N. Burmistrov [et al.] // Materials Letters. – 2021. – V. 303. – P. 130516.
3. Layered solid-electrolyte membranes based on zirconia: production technology / O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56, № 2. – p. 124-131.

По результатам, представленным в диссертации, оформлен патент на изобретение:

1. Пат. 2735327 Российская Федерация, МПК H01M 8/1213 H01M 4/88. Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента / С.И. Бредихин, И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Е.А. Агаркова, Ю.К. Непочатов, О.Ю. Задорожная, О.В. Тиунова; заявитель и патентообладатель ИФТТ РАН; заявл. 12.05.2020, опубл. 30.10.2020, Бюл. №31. – 11с.: ил.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем научных работах.

На автореферат поступило 10 положительных отзывов.

В отзывах высказаны замечания:

Вопросы и замечания Е.Г. Калининой (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории комплексных электрофизических исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук):

1. Какие количественные показатели улучшаются при использовании технологии, основанной на внесении солей никеля вместо его оксида в состав анодных подложек. Как это может повлиять, например, на ТКЛР подложек, на проводимость коллекторного слоя.

2. Какая оптимальная толщина функционального слоя, и на основании каких показателей её можно выбрать?

3. Могут ли быть применимы на данных анодных подложках керамические технологии формирования электролита, которые требуют высоких температур спекания.

Вопросы и замечания А.В. Кузьмина (кандидат химических наук, и.о. заведующего кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, Вятский государственный университет):

1. Чем обоснован выбор материала электролита 8YSZ? Из литературы известно, что он обладает низкой термодинамической стабильностью по сравнению с 10YSZ, но уступает по проводимости твердым растворам системы $ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3$.

2. Насколько реализуем в условиях массового производства метод магнетронного напыления, выбранный для формирования электролитного слоя?

3. При увеличении температуры с 800 до 850 оС плотность мощности ТОТЭ практически не меняется, тогда как сопротивление существенно снижается (рисунок 9). Чем можно объяснить данное явление?

Вопросы и замечания Е.Е. Ломоновой (доктор технических наук, заведующая Лабораторией Фианит Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук):

1. Как в тексте (Первый раздел третьей главы), так и в подписи к рисунку 1 автор пишет «Результаты механических испытаний двухслойных анодных подложек...», не конкретизируя метод проведения «механических испытаний». Лишь в самом конце в разделе «Заключение» указано, что для механических испытаний использован метод

трехточечного изгиба. Следовало бы упомянуть о методе испытаний непосредственно в разделе реферата, посвященном механическим испытаниям.

2. Описывая предложенную геометрию пластин, предотвращающую их деформацию во время обжига и положительно влияющих на плоскостность готовых изделий, следовало бы привести экспериментальное подтверждение этого. Возможно, путем сравнения традиционной (ранее использованной) пластины и пластины новой геометрии.

3. В разделе «Заключение» в пункте 3 основных выводов не очень понятно использование слова «выровнено» во фразе «в суспензиях для изготовления токосъемного и функционального слоя **выровнено** содержание органических компонентов путем дополнительного введения пластификаторов в суспензию для функционального слоя». Возможно, автор имел ввиду одинаковую концентрацию компонентов суспензий, но из реферата не ясно, что было до «выравнивания». Данная фраза не очень удачно отражает суть вывода.

Вопросы и замечания Н.В. Лыскова (кандидат химических наук, заведующий Отделом функциональных материалов для химических источников энергии Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук):

1. Чем обусловлен выбор в качестве прекурсора раствора сульфата никеля для получения кермета NiO/8YSZ? В случае образца 8, не происходило ли набухание рисового крахмала при контакте с раствором NiSO₄?

2. Какие параметры служили критерием оптимизации температуры спекания анодного композита?

3. Пробовали ли осуществлять спекание при воздействии рифленной поверхности из пластины-пригруза на анодную подложку?

4. Почему в случае LSC не был использован композитный состав катода для нивелирования значительного расхождения величины его коэффициента термического расширения (КТР) с КТР электролитных материалов? Для чего приведено описание данного материала (стр. 21), если далее по тексту автореферата отсутствуют какие-либо упоминания об испытании его характеристик.

5. Не совсем корректно указаны размерности на рис. 9а по осям абсцисс и ординат (справа). Кроме того, на рис. 9б приведены импедансные спектры для различных температур, однако не указано для какой температуры приведено описание расчетных характеристик импеданса. Более информативным являлся бы анализ динамики изменения параметров импеданса при варьировании температуры.

Вопросы и замечания А.В. Никонова (кандидат технических наук, старший научный сотрудник Лаборатории прикладной электродинамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук):

1. В автореферате не указана пористость функционального анодного слоя, полученного без применения порообразователя (крахмала).
2. Длительность отработанного режима спекания анодных подложек составляет более двух суток. Проводились ли эксперименты по ускорению этого процесса?
3. При обсуждении спектра импеданса (рис. 9б) низкочастотная часть интерпретируется как «диффузия электрически нейтральных компонентов реакции». Однако электрически нейтральные частицы не должны реагировать на внешнее электромагнитное поле, а, следовательно, вносить свой вклад в спектр импеданса. Возможно, средне- и низкочастотная (согласно терминологии автореферата) части спектра импеданса ТОТЭ соответствуют катодным и анодным электрохимическим процессам.

Вопросы и замечания О.С. Попеля (доктор технических наук, главный научный сотрудник, советник директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук):

1. Недостаточное обоснование геометрии рельефа пластин-пригрузов при отжиге образцов.
2. В тексте автореферата присутствуют нерасшифрованные аббревиатуры (СЭМ, ПВБ, ПЭГ).

Вопросы и замечания П.В. Снытникова (доктор химических наук, заведующий отделом гетерогенного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук) и В.Д. Беляева (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук):

1. На стр. 24 присутствует опечатка: дана ссылка на рисунок 8а, в то время как описаны данные, представленные на рисунке 9а.

Вопросы и замечания А.А. Соловьева (кандидат технических наук, заведующий Лабораторией прикладной электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук):

В работе отсутствуют результаты измерений вольтамперных характеристик ТОТЭ большой площади (50x50 или 100x100 мм), а также результаты исследования долговременной стабильности изготовленных ТОТЭ.

Вопросы и замечания Н.Ю. Табачковой (кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Материаловедение полупроводников и диэлектриков» НИТУ «МИСиС»):

К сожалению, большое количество нерасшифрованных сокращений затрудняет восприятие текста исследователями, не являющимися узкими специалистами в данной области. Кроме того, в тексте автореферата не удалось обнаружить ни одной количественной характеристики, относящейся к механическим свойствам анодной подложки. Утверждение о превышении мощностных характеристик разработанных твердооксидных топливных элементов над аналогичными характеристиками электролит-поддерживающих элементов было бы более убедительным, если бы сопровождалось количественными данными.

Во всех отзывах на автореферат отмечается, что замечания не снижают высокую оценку работы и не ставят под сомнения основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты и сотрудники ведущей организации являются ведущими специалистами в области электрохимии и твердооксидных электрохимических устройств.

Бронин Дмитрий Игоревич (доктор химических наук, заведующий Лабораторией твердооксидных топливных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук) является ведущим специалистом в области транспортных свойств твердооксидных проводников, активных электродов для топливных элементов, работающих при умеренно высоких температурах, в твердооксидных электрохимических устройствах: топливных элементах, электролизерах, конвертерах газов, электрохимических насосах и датчиках.

Меркулов Олег Владимирович (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук) является ведущим специалистом в области структурных особенностей, равновесных дефектов, ионном и электронном транспорте в сложных оксидных системах для применения в высокотемпературных электрохимических устройствах.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук проводит

фундаментальные, поисковые и прикладные научные исследования по направлению химического материаловедения, дизайну и модифицированию структур твердых тел и материалов для применения в различных высокотемпературных электрохимических устройствах, включая твердооксидные топливные элементы. Институт является одним из общепризнанных лидеров в указанной области.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований им разработана технология изготовления анодных подложек для планарных твердооксидных топливных элементов, которая позволяет изготавливать двухслойные анодные подложки размером 100x100 мм на промышленном оборудовании.

К наиболее существенным научным результатам относятся:

Предложены новые способы оптимизации микроструктуры двухслойных анодных подложек размером 100x100 мм и разработана технология их изготовления, включая способ термической обработки сырых двухслойных анодных подложек, который позволяет получать прочные бездефектные спеченные керамические подложки.

Предложен способ обеспечения механической стабильности пористых анодных подложек при окислительно-восстановительных циклированиях NiO/Ni. В частности, наиболее часто используемый в качестве прекурсора для изготовления анодной подложки оксид никеля заменен солью никеля, что обеспечивает механическую стабильность системы за счет мелкой дисперсности зерен NiO/Ni и высокую электронную проводимость.

Предложен способ предотвращения изгибных деформаций анодных подложек размером 100x100 мм, возникающих во время их обжига. Способ заключается в использовании плоских пластин-пригрузов в процессе спекания анодных подложек. Пластины-пригрузки представляют собой шлифованные пластины из Al₂O₃ с выполненным на их поверхности рельефом в виде углублений и выступов, что демпфирует изгибные напряжения [Пат. 2735327].

Теоретическая значимость обусловлена тем, что в работе изучено влияние органической композиции, а также морфологии 8YSZ/NiO композита на механические и электрохимические характеристики анодных подложек. Показано, что объемные изменения зерен NiO при окислительно-восстановительных циклированиях не приводят к разрушению композитной керамической структуры в случае, когда размер зерен 8YSZ на порядок больше, чем у зерен NiO.

Практическая значимость обусловлена тем, что работы проведены совместно с АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск). Созданная технология позволяет впервые в РФ организовать серийное производство анодных подложек для батарей ТОТЭ второго поколения на производственной базе АО «НЭВЗ-Керамикс».

Единичные ТОТЭ, созданные на основе разработанных анодных подложек, показывают высокие электрохимические характеристики – при 750 °С плотность снимаемой мощности составляет 1 Вт/см². В настоящее время они используются для сборок батарей ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, проведении экспериментов и анализе полученных результатов, лично занимался оптимизацией режима обжигов анодных подложек, проведением механических и электрохимических испытаний. Автор внес основной вклад в написание статей и оформление патента, докладывал полученные результаты на конференциях, в том числе международных.

Диссертационный совет заключает, что диссертация Е.А. Агарковой является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой. Работа Е.А. Агарковой полностью отвечает всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней Постановления Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.

На заседании 6 декабря 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Е.А. Агарковой ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 21 доктор наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 21, «против» - 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель

Диссертационного совета

доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН

Левченко Александр Алексеевич

Ученый секретарь

Диссертационного совета

доктор технических наук

Курлов Владимир Николаевич

7 декабря 2022 г.