

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Конопелько Максима Алексеевича «Кинетика электровосстановления кислорода в расплавленном электролите  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  на золотом и оксидных электродах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 «электрохимия».

**Актуальность темы диссертационной работы.** Легкоплавкие смеси карбонатов щелочных металлов являются электролитами в карбонатных топливных элементах. Одним из главных требований к этим электролитам является наличие высоких концентраций растворенных в расплаве электроактивных газов. Последний фактор существенно влияет на кинетику электродных процессов. Особенно это относится к кислородному электроду, где возникают наибольшие поляризационные потери. Причем, в зависимости от температуры и состава газовой атмосферы работа катода может лимитироваться различными процессами и, соответственно, требовать разных подходов при оптимизации работы катодного полуэлемента. Таким образом, информация о кинетике реакции восстановления кислорода наряду с повышением каталитической активности катода важна для повышения эффективности и выбора оптимальных рабочих условий, моделирования и проектирования устройств с расплавленным карбонатным электролитом.

**Научная новизна диссертационной работы** состоит в формулировке кинетической модели электровосстановления кислорода на инертном электроде в расплавленных карбонатных электролитах, которая была решена методом конечных разностей для случая кулоностатического отклика, а также в получении аналитических решений, описывающих релаксацию потенциала в кулоностатическом эксперименте с учетом возможности параллельного восстановления двух сортов электроактивных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое оксидного электрода. Обнаружено, что при повышении температуры на оксидных электродах, так же как и на золотом электроде, происходит смена доминирующего механизма электродной реакции, коррелирующая со сменой доминирующей формы растворенного в электролите кислорода.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке новых катодных материалов, отличающихся высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода для электрохимических устройств на основе расплавленных карбонатных электролитов. Полученные аналитические решения, описывающие временные зависимости релаксации потенциала в кулоностатическом методе с учетом возможности параллельного

восстановления двух сортов электроактивных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое электрода могут быть использованы для исследования широкого класса электрохимических систем.

**Достоверность и обоснованность** представленных в работе результатов и выводов подтверждается хорошо согласующимися между собой данными термодинамического моделирования химических равновесий в системе  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_{3(ж)}/(O_2, CO_2, Ar)_{(г)}$ , кинетической модели восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах и результатами ее численного решения для случая релаксации потенциала после наложения кулоностатического импульса на золотом электроде в расплавленном электролите  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  с экспериментальными результатами исследования кинетики данной реакции. Обоснованность выбора механизмов для процесса восстановления кислорода на твердом и пористом оксидных электродах в целом коррелирует с экспериментальными и расчетными данными.

Применение в работе комплекса современных физико-химических и электрохимических методов исследования, непротиворечивость полученных данных и их согласованность с литературными данными обеспечивает достоверность представленных результатов и их соответствие мировому уровню.

Диссертационная работа характеризуется внутренним единством. Полученные результаты соответствуют поставленным целям и задачам, а защищаемые положения вполне обоснованы. Автореферат диссертации полностью отражает основные идеи и выводы, приведенные в диссертации

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты изложены в 16 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, а также доложены на 8 Российских и Международных конференциях, имеется патент на изобретение. Содержание и качество опубликованных автором работ соответствуют содержанию диссертации и заявленной специальности 02.00.05-электрохимия.

При прочтении диссертации возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Насколько правомерно использовать закон Генри для расчета концентраций  $O_2$  и  $CO_2$ ? Закон Генри выполняется для идеальных растворов и при невысоких давлениях.
2. Результаты численного моделирования кулоностатического отклика при восстановлении кислорода в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите сопоставляются с результатами эксперимента. Однако в работе не приведены уравнения линейной регрессии для экспериментальных зависимостей в

прямолинейных координатах  $\ln\eta-t$  (для участка кинетического контроля), а именно при экстраполяции этих прямолинейных зависимостей к  $t=0$  определяется емкость двойного электрического слоя, а по тангенсу угла наклона – плотность тока обмена. Аналогично можно сказать про определение константы Варбурга из участка диффузионного контроля кулоностатического отклика.

3. Для описания кулоностатического отклика на оксидном электроде рассмотрен ряд эквивалентных схем, учитывающих особенности электродного процесса на оксидном электроде и получены упрощенные аналитические решения методами операционного исчисления. Желательно было бы провести экспериментальную проверку выбранной эквивалентной схемы методом импедансной спектроскопии.

4. Определялось ли газозаполнение в пористых электродах или в вашей модели предполагается, что все крупные поры заполнены газом, и скорость восстановления кислорода не зависит от газозаполнения?

5. Погрешности для некоторых данных приведены не совсем корректно: последняя значащая цифра в результате должна стоять в той же десятичной позиции, что и погрешность.

**Заключение.** Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают ее научной ценности. Работа представляет собой законченное исследование, которое вносит существенный вклад в электрохимию в части установления механизма реакции восстановления кислорода в  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  расплавленном электролите на золотом и оксидных электродах.

По объему, актуальности тематики, достоверности и научной новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа Конопелько Максима Алексеевича «Кинетика электровосстановления кислорода в расплавленном электролите  $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$  на золотом и оксидных электродах» соответствует специальности 02.00.05-электрохимия, отвечает требованиям п. 9 «О порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018), как законченная научно-квалификационная работа, в которой представлены теоретические положения и экспериментальные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи получения новых катодных материалов отличающиеся высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода, для электрохимических устройств на основе расплавленных карбонатных электролитов.

Автор диссертации Конопелько Максим Алексеевич несомненно заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05-«электрохимия».

Официальный оппонент  
доцент кафедры физической химии,  
доктор химических наук по специальности  
02.00.05-«электрохимия», доцент  
Телефон: +7(8452)51-64-13  
Электронная почта: burashnikova\_mm@mail.ru  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»  
410012 Саратов, ул. Астраханская 83.  
Сайт: www.sgu.ru  
06.06.2019

*М. Бураш*

Бурашникова Марина Михайловна

