

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Осинкина Дениса Алексеевича** по теме: “Окисление водорода и деградационные процессы на электродах твердооксидных электрохимических устройств”, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

1. Актуальность избранной темы, ее связь с планом вуза (НИИ, Министерства).

В связи с постоянно растущим спросом на источники электроэнергии и отчетливыми тенденциями к снижению вредных выбросов, производимых ими, актуальными являются исследования в области альтернативной энергетики. Многообещающими являются разработки твердооксидных топливных элементов – генераторов электроэнергии, сопутствующими продуктами работы которых являются тепло и вода. Исследования в области топливных элементов находятся на пике интереса в России и в мире и соответствуют утвержденной Указом Президента Российской Федерации 1 декабря 2016 года Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации: “Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии”.

Получение новых сведений о механизмах электродных реакций, разработка новых методологических подходов к анализу и интерпретации экспериментальных данных важны для практики и развития теоретических представлений в этой области. Все это нашло отражение в диссертации Осинкина Д.А.. Установлена природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций, определены причины деградации электродов топливных элементов и на основе разработанных теоретических представлений предложены успешные способы повышения эксплуатационных характеристик электродных материалов, что является актуальным в настоящее время.

2. Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей.

Для получения научных результатов Осинкин Д.А. использовал комплекс современных методов исследований с использованием современного оборудования, обоснованность которого не вызывает сомнения. Большое внимание соискатель уделяет аттестации материалов,

для чего привлечены рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности, измерение гранулометрического состава порошков, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ. Среди использованных методов исследований следует отметить метод измерения газопроницаемости, синхронный термический анализ, измерение электропроводности на постоянном токе. Особая роль в диссертации отводится методу электрохимического импеданса, который в настоящее время является одним из основных и наукоемких методов изучения электрохимических реакций. Также неоспоримым преимуществом диссертационной работы является уникальный метод, предложенный Осинкиным Д.А. для анализа спектров импеданса, что позволило более глубоко понять природу электродных реакций.

3. Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей.

Достоверность полученных научных результатов обеспечена использованием современного сертифицированного и аттестованного оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, а также независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей.

4. Научная новизна результатов (на момент опубликования их в печати, а не написания диссертации).

В диссертационной работе Осинкина Д.А. получено большое количество новых научных результатов благодаря использованию нового метода анализа спектров электрохимического импеданса, основанного на комбинировании метода распределения времен релаксации и нелинейного метода наименьших квадратов. Среди основных научных результатов, обладающих новизной, следует отметить:

- установлено, что природа скоростьопределяющих стадий окисления водорода на никель-керамическом электроде не изменяется при смещении потенциала электрода как в анодную, так и в катодную области;
- показано, что введение высокодисперсного оксида церия в никель-керамический электрод ведет к появлению быстрого параллельного маршрута реакции окисления водорода;
- определено влияние коэффициента взаимной диффузии газовой смеси на поляризационное сопротивление никель-керамических электродов;
- установлена роль потенциала никель-керамического электрода в скорости деградации его электрохимической активности;

- показана критическая важность микроструктуры несущего никель-керамического анода твердооксидного топливного элемента на мощностные характеристики элемента.

5. Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей.

Соискателем выполнено математическое моделирование спектров электрохимического импеданса нелинейным методом наименьших квадратов по заданным электрическим эквивалентным схемам с известными значениями сопротивлений, частот и емкостей. Для моделирования автор использует коммерческое программное обеспечение ZView, Scribner Associates Inc. Моделирование спектров импеданса необходимо автору для демонстрации работы нового метода анализа спектров – распределение времен релаксации. Считаю, что такой подход в полной мере обоснован.

6. Обоснованность применения математического аппарата и его эффективность; связь основных выводов с этим аппаратом.

Для расчета функций распределения времен релаксации из спектров импеданса использован метод регуляризации Тихонова, который не требует экстраполяции измеренного спектра в области очень высоких и низких частот в которых, в ряде случаев, не представляется возможным провести исследования. Также метод регуляризации Тихонова, в отличие от преобразований типа Фурье или Лапласа, позволяет находить неотрицательные функции DRT как решения основного уравнения.

7. Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Все научные положения и заключения, представленные в диссертационной работе, достаточно полно и всесторонне обоснованы. Выводы сформулированы грамотно и четко. Они в полной мере отображают результаты диссертационной работы.

8. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Научная значимость диссертационной работы Осинкина Д.А. состоит в определении механизмов электродных реакций окисления водорода и оксида углерода, восстановления воды и кислорода на никель-керамических, модифицированных оксидом церия никель-керамических и $\text{Sr}(\text{FeMo})\text{O}_3$ электродах, в идентификации стадий, ограничивающих скорость электродных реакций, в определении факторов, определяющих деградацию электрохимической активности и электропроводности никель-керамических электродов.

Практическая ценность работы состоит в разработанном автором подходе к анализу результатов импедансных исследований, который позволяет далеко выходить за рамки объектов, рассмотренных в диссертационной работе. В предложенных подходах по реактивации активности никель-керамических электродов полученные результаты долговременных испытаний электродов в различных атмосферах обладают прогнатической функцией. Это позволяет подбирать условия работы топливного электрода с целью снижения скорости деградации его характеристик. Идентифицированная природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций дает возможность повышать мощностные характеристики топливных элементов.

9. Наличие внутреннего единства; соответствие полученных результатов поставленной цели и задачам, содержания автореферата - основным идеям и выводам диссертации, содержания диссертации - содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации - заявленной научной специальности.

Результаты, представленные в диссертации, полностью соответствуют поставленной цели и задачам. Содержание автореферата в полной мере передает идейное содержание диссертационной работы. Результаты диссертации широко представлены на научных конференциях и симпозиумах различного уровня в более, чем пятидесяти докладах. Основное содержание работы опубликовано в 27 статьях, рецензируемых высокорейтинговых журналах, а также в двух патентах и авторском свидетельстве на программу для ЭВМ.

Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.05 – электрохимия. Согласно формуле специальности, область исследования соответствует п. 1 “Транспортные свойства ионных систем”, п. 2 “Перенос ионов через границу раздела фаз”, п. 4 “Электрохимическая генерация энергии” и “Оптимизация электролитов и мембран”, п. 7 “Фундаментальные и прикладные аспекты, составляющие основу электрохимических производств” и п. 8 “Исследование топливных элементов и электрохимических сенсоров”.

10. Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата.

Диссертация и автореферат оформлены грамотно и аккуратно, представленный графический материал высокого качества, текст понятен и легко читается.

При ознакомлении с диссертацией возникли следующие вопросы:

1. В третьей главе диссертации отмечается, что в методе распределения времен релаксации (DRT - distribution of relaxation times) используется моделирование объекта последовательно соединенными (RC) цепями. Насколько корректно выполнен анализ спектров импеданса этим методом никель-керамических электродов с оксидом церия в которых, есть параллельный маршрут реакции (рис.5.3), обусловленный транспортом анионов кислорода в частицах оксида церия?

2. В заключении четвертой главы показано, что введение дополнительно частиц никеля в никель-керамический электрод повлияло только на низкочастотное сопротивление образцов (рис.4.14), в то время как сопротивление стадии разряда аниона кислорода (высокочастотное сопротивление) не изменилось. Это довольно странно, т.к. стадия разряда, по словам автора, локализована вблизи трехфазной границы.

3. В пятой главе при обсуждении высокочастотной стадии отмечается, что сопротивление никель-керамических электродов с введенным оксидом церия нечувствительно к их микроструктуре и слабо зависит от состава газовой фазы. Чем это обусловлено?

4. В заключении к седьмой главе желательно было бы привести величины оптимальных функциональных параметров несущих анодов.

5. В девятой главе отмечается, что при испытаниях топливного элемента с оксидными электродами после многократной смены газового окружения наблюдается уменьшение мощности элемента (рис.9.3.1), но в диссертации причины этого не обсуждены.

Заключение

Считаю, что диссертационная работа Осинкина Д.А. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне. В работе представлено решение важной научной проблемы актуального направления в электрохимии твердых электролитов: выявлена природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций и деградационных процессов в электродных системах с твердыми кислородпроводящими электролитами, что позволяет направленно воздействовать на их скорости с целью увеличения электрохимической активности электродов и мощностных характеристик топливных элементов.

Полученные Осинкиным Д.А. результаты являются новыми, обоснованными и имеют большое практическое значение в области разработок твердооксидных топливных элементов.

По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о

порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а её автор Осинкин Денис Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент Бурмистров Владимир Александрович, доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, профессор, декан химического факультета ФГБОУ ВО “Челябинский государственный университет”.

454001, г. Челябинск,
ул. Братьев Кашириных, 129
тел: 8(351)799-70-63
e-mail: burmistrov@csu.ru

Бурмистров Владимир Александрович

23.08.2020



Подпись Бурмистрова В.А. заверяю
Начальник отдела кадров ФГБОУ ВО
“Челябинский государственный университет”.

Зудова Н.А.