

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Конопелько Максима Алексеевича «Кинетика электровосстановления кислорода в расплавленном электролите  $(Li_{0,62}K_{0,38})_2CO_3$  на золотом и оксидных электродах», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – “Электрохимия”

### **Актуальность темы диссертации.**

Возрастающая дефицитность и, соответственно, стоимость углеводородного топлива, климатические изменения, связанные с образованием парниковых газов при его сгорании, а также зависимость конкурентоспособности экономики от энергетической составляющей в себестоимости выпускаемой продукции делают очевидной необходимость нового подхода к решению проблемы энергоэффективности и энергосбережения. Большой вклад в решение указанной проблемы могло бы внести развитие мини- и микрогенерации электроэнергии, или так называемой распределенной энергетики. Особое место в развитии распределенной энергетики занимают исследования и разработки в области электрохимических преобразователей энергии. В этих устройствах происходит прямое преобразование химической энергии в электрическую за счет протекания электрохимических реакций. Благодаря этому КПД электрохимических генераторов и теоретически, и практически выше, чем у теплоэнергетических установок. В настоящее время электрохимические генераторы на основе технологии расплавленных карбонатных электролитов (РКТЭ) уже достигли стадии коммерческого внедрения и являются лидерами среди других топливных элементов по суммарной установленной мощности. Однако для широкого внедрения данной технологией требуется решить ряд задач, среди которых повышение долговременной стабильности и электрохимической активности кислородного электрода является наиболее важной. Изучению именно этих вопросов посвящена работа Конопелько М.А., в которой исследуются кинетика кислородного электрода РКТЭ и новые катодные материалы. Таким образом, цели и задачи работы актуальны и имеют важное научное и практическое значение.

### **Обоснованность выбора методов исследования**

Для решения поставленных в работе задач использованы актуальные физико-химические методы анализа и оборудование. Синтез оксидных электродных материалов проводился двумя методами – традиционным «керамическим» методом из оксидов и карбонатов исходных компонентов и методом сокристаллизации из водных растворов. Фазовый состав синтезированных материалов определялся методом рентгеновского фазового анализа. Контроль морфологии порошков, использованных для изготовления электродов и матричного электролита, осуществлялся с использованием многоточечного варианта метода Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) для определения полной удельной поверхности и метода статического рассеяния света для определения дисперсности порошков. Открытая пористость электродов определялась стандартизированным методом жидкостенасыщения в соответствии с ГОСТ 26450.1-85.

Отдельно следует отметить выбор автором импульсного кулоностатического метода в качестве основного метода исследования кинетики электрохимической реакции на гладких электродах. В настоящее время данный метод не часто используется в электрохимических исследованиях. Тем не менее, для решения поставленных в диссертационной работе задач метод кулоностатической релаксации обладает рядом преимуществ. Поскольку анализируется релаксация электрохимической системы при разомкнутой цепи, то из отклика исключаются компоненты, связанные с омическим сопротивлением и индуктивностью цепи, что является важным фактором, учитывая относительно высокие сопротивления ряда исследованных объектов.

### **Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей**

Представленные в работе экспериментальные данные не вызывают принципиальных вопросов – полученные значения кинетических параметров электродной реакции, электропроводности оксидных материалов, параметры морфологии порошков и электродов, все имеют физически значимые величины и лежат в области значений близких по общим физико-химическим свойствам систем. Автором использованы хорошо зарекомендовавшие себя подходы: метафора эквивалентных схем для описания сложных электрохимических процессов, идентификация механизма многостадийной электрохимической реакции по концентрационным зависимостям токов обмена, модель строения границы раздела между полупроводниковым электродом и электролитом и ряд других. В пользу достоверности результатов свидетельствует показанная автором хорошая корреляция между термодинамическими расчетами, численным моделированием и натурными измерениями. Для всех полученных в работе значимых величин автором приведены погрешности. Однако в работе не приводятся детальные описания метода оценки погрешностей, а использованные регрессионные модели упоминаются только кратко. Ценность работы могла бы быть повышена более подробным описанием оценки погрешностей измерений. Тем не менее, высокий экспериментальный уровень работы, использование взаимодополняющих методов исследования, выполнение экспериментов на современном высокоточном оборудовании, а также интерпретация результатов с опорой на общепринятые научные представления и концепции свидетельствуют в пользу достоверности полученных данных.

### **Обоснованность применения математического аппарата и его эффективность**

Представленная к защите работа имеет преимущественно экспериментальный характер, тем не менее, привлечение математического аппарата значительно. Автором использованы численные методы и методы операционного исчисления для решения систем дифференциальных уравнений и методы математического анализа при формулировании тонкопленочной модели пористого электрода. Метод конечных разностей, использованный автором для решения кинетической модели кислородной реакции на золотом электроде, хорошо апробирован в задачах электрохимической кинетики и его выбор вполне оправдан для рассматриваемой одномерной геометрии. Следует отметить, что в настоящее время существует целый ряд коммерческого

программного обеспечения, предоставляющего аппарат численных методов для анализа электрохимического эксперимента. Использование широко апробированного программного обеспечения могло бы придать больше доверия к результатам численного моделирования. Тем не менее, применение автором математического аппарата считаю обоснованным, а полученные результаты не противоречащими результатам других авторов.

### **Научная новизна результатов**

В рамках проведенного исследования получены новые экспериментальные данные для анализа концентраций электроактивных частиц и их транспортных свойств в  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  расплавленном электролите; определены параметры электрической проводимости новых оксидных материалов; кинетические параметры кислородной реакции уточнены для золотого электрода и впервые определены для новых оксидных электродов. Следует отдельно выделить предложенные автором новые механизмы реакции восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах на оксидных электродах. Идентификация механизма такой многостадийной реакции, как электрохимическое восстановление кислорода, представляет сложности и в случае модельного золотого электрода, а в случае оксидных электродов идентификация дополнительно осложняется полупроводниковыми свойствами материала, неопределённостью фактической поверхности электрода и возможным участием в реакции ионов кислорода материала электрода.

### **Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций**

Разработанная и апробированная для  $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$  электролита кинетическая модель электрохимического восстановления кислорода может быть использована для анализа кинетики кислородного электрода в других расплавленных карбонатных электролитах, а полученные аналитические решения для описания отклика электродной системы в импульсном кулоностатическом эксперименте могут быть использованы для исследования широкого класса электрохимических систем. Большой интерес представляют новые электродные материалы  $LaLi_{0.1}M_{0.1}FeO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ), отличающиеся высокой электрохимической активностью. Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательской и опытно-конструкторской деятельности коллективов, занимающихся разработкой топливных элементов и технологий захвата углекислого газа

### **Вопросы и замечания**

1. Почему расчетные концентрации пероксидов натрия и лития увеличиваются с ростом температуры расплава? Противоречат ли расчетные концентрации указанных соединений экспериментальным данным?

2. Согласно рассчитанным константам равновесия реакций между кислородсодержащими частицами в расплавленном карбонатном электролите (реакции 3.7), равновесие смещено в сторону образования молекулярного кислорода ( $O_2$ ) и

пероксидного кислорода ( $O_2^{2-}$ ). Почему термодинамические расчеты показали, основными формами кислорода при температуре 923 К являются частицы  $O_2$ ,  $O_2^-$  и  $O^{2-}$ .

3. Почему константы равновесия реакций (3.7) зависят от состава электролита, т.е. от концентрации исходных реагентов (стр. 59)?

4. Что значит, кажущейся порядок реакции по кислороду составляет 0.6 (стр. 79) и 0.05 (стр. 80).?

5. Почему кажущейся порядок реакций по  $CO_2$  имеет отрицательное значение?

6. Стр. 79. Чем обусловлен перегиб на зависимости теоретических значений константы Варбурга для частиц  $O_2^-$  от  $P(O_2)$ ?

7. Утверждается, что соединения  $LaLi_{0.1}M_{0.1}FeO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) являются новыми перовскитоподобными материалами. Однако в работе не приведены рентгенограммы указанных соединений, свидетельствующие об однофазности образцов. Также нет информации о способе их получения.

8. Почему ток обмена для  $LaLi_{0.1}Co_{0.1}FeO_3$  выше по сравнению с  $LaLi_{0.1}Fe_{0.1}FeO_3$ ?

9. Какая степень окисления железа в соединении  $LaLi_{0.1}Fe_{0.1}FeO_3$ , находящегося в положении А?

10. В написании ссылки 28 имеется опечатка: не указана фамилия первого автора.

## **Заключение**

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают общего благоприятного впечатления, которое производит работа. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, в котором определены кинетические закономерности и механизм протекания реакции электрохимического восстановления кислорода, имеющей большое как теоретическое, так и практическое значение.

Работа хорошо структурирована, представленный экспериментальный материал проиллюстрирован в достаточной для понимания степени. Материал диссертации оформлен в соответствии с ГОСТами и правилами, установленными Высшей аттестационной комиссией. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате и научных публикациях.

Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования, а также методики проведения экспериментов соответствуют паспорту заявленной специальности 02.00.05 – «Электрохимия». Согласно формуле специальности в работе изучены кинетика и механизм электродного процесса при электрохимическом восстановлении кислорода. Область исследования соответствует п. 1 «Термодинамические и транспортные свойства ионных систем», п. 2 «Динамика процессов на межфазных границах», п. 3 «Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электродных процессов», п. 4 «Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии» и п. 8 «Исследование топливных элементов» паспорта специальности.

Диссертация соответствует пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления правительства РФ от 21.04.2016 №

335, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор – Конопелько Максим Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – «Электрохимия».

Официальный оппонент

Захарова Галина Степановна

доктор химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия»

ФГБУН Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

главный научный сотрудник

лаборатории неорганического синтеза

тел.: (343)3623009

e-mail: gszakharova@mail.ru

07 июня 2019 года

Подлинность подписи Г.С. Захаровой удостоверяю

Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН

доктор химических наук



Т.А. Денисова