

«УТВЕРЖДАЮ»

ВРИО директора Института

проблем химической физики РАН

Института физико-математических наук



Ломоносов И.В.

сентябре 2020 г.

М.П.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики Российской академии наук
на диссертационную работу **Осинкина Дениса Алексеевича**
“Окисление водорода и деградационные процессы на электродах
твердооксидных электрохимических устройств”, представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы работы. Внедрение электрохимических устройств на основе твердых электролитов в промышленность позволит решить такие производственные задачи, как получение высокочистых кислорода и водорода, утилизация водяного пара, анализ состава газовых смесей при высоких температурах и т.д. Особого внимания заслуживают твердооксидные топливные элементы – генераторы электричества и тепла. Отличительной особенностью твердооксидных топливных элементов является их “всеядность” к топливному газу, что позволяет использовать в качестве топлива не только водород, но и углеводороды, спирты и аммиак. Очевидно, что без досконального понимания механизмов электрохимических процессов в топливном элементе невозможно повышение эффективности и долговечности его работы. Подробный анализ литературных данных, проведенный в диссертации, показал, что к настоящему времени такого понимания нет в отношении механизмов окисления газа на аноде топливного элемента. Не ясна также природа явлений, которые обуславливают ухудшение функциональных характеристик анодов во времени. Таким образом, **цель диссертационной работы** - выявление природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций и деградационных процессов в электродных системах с твердыми кислородпроводящими электролитами, - **является актуальной.** Решенные Осинкиным Денисом Алексеевичем **задачи** внесут значимый вклад в развитие такой области науки как **электрохимия** и безусловно будут востребованы на **практике** при совершенствовании разработок в области твердооксидных электрохимических устройств. Тема диссертационной работы Осинкина Д.А. соответствует 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”, которая утверждена указом Президента Российской Федерации 1 декабря 2016 года.

В диссертации впервые получены следующие новые результаты:

1. Обсужден значительный объем полученных экспериментальных данных, касающихся: механизмов окисления водорода, оксида углерода и восстановления воды и кислорода на никель-керамических и феррито-молибдатном анодах топливного элемента; длительных исследований никель-керамических анодов; испытаний твердооксидных топливных элементов. Кроме того, разработан подход к анализу спектров электрохимического импеданса путем совместного использования нелинейного метода наименьших квадратов и распределения времен релаксации.
2. Выполнено сравнение функций распределения времен релаксации никель-керамического электрода до и после его модификации оксидом церия, что позволило более детально понять роль смешанного проводника в механизме окисления водорода.
3. Показано, что деградация электрохимической активности анода обусловлена как обратимыми, так и необратимыми процессами. Уменьшение электропроводности никель-керамических анодов во времени связано с параллельным протеканием двух разнонаправленных процессов: спекание и испарение никеля. Установлено, что одной из стадий окисления водорода и оксида углерода на феррито-молибдатном аноде является межфазный обмен кислородом.

Новизна полученных результатов полностью отображена в **выводах**.

Рекомендации, которые дает Осинкин Д.А. для повышения эксплуатационных характеристик электродов и топливных элементов, полностью базируются на результатах выполненных экспериментов и полученных данных.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов;

Научная значимость диссертационной работы Осинкина Д.А. определяется решением научной проблемы в области электрохимии твердотельных систем: с привлечением комплексного анализа данных импедансной спектроскопии с использованием метода DRT определены основные стадии, лимитирующие скорость реакции окисления топливного газа.

Высокой научной значимостью для развития электрохимии твердых электролитов обладают следующие результаты:

- предложенный Осинкиным Д.А. способ анализа спектров электрохимического импеданса, который основан на совместном использовании методов наименьших квадратов и распределения времен

релаксации, крайне полезный при анализе экспериментальных данных для различных электрохимических объектов;

- установленные маршруты электродных реакций и их скорость определяющие стадии на никель-керамических и феррито-молибдатном электродах;

- установлено, что спекание частиц никеля и снижение его содержания являются двумя параллельными разнонаправленными процессами, приводящими к изменению сопротивления никель-керамических электродов.

Практическая значимость результатов

Для практики полезны применимость разработанных процедур сравнения спектров DRT при варьировании состава газовой среды для выявления лимитирующих стадий электродных реакций, а также выявленные закономерности влияния внешних условий на электропроводность и скорость деградации электрохимической активности никель-керамических электродов, позволяющие подбирать щадящие условия при длительной эксплуатации электрохимического устройства. При **производстве** несущих анодов топливных элементов будут востребованы результаты, полученные при варьировании технологических параметров с целью получения несущих анодов с необходимым набором функциональных характеристик. Бесспорной **практической значимостью** обладают результаты испытаний твердооксидных топливных элементов, в том числе и высокомоощных, более 2 Вт/см².

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы, представлена на 303 страницах, список цитируемой литературы включает 420 библиографических наименований.

Во введении сформулированы актуальность работы, ее цель и основные задачи, фундаментальная и практическая важность результатов работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен анализ литературных данных по теме диссертации, обоснована актуальность диссертации.

Во второй главе подробно описаны материалы и объекты исследований, способы их изготовления.

В третьей главе читателя знакомят с методикой анализа спектров импеданса с привлечением метода распределения времен релаксации.

Главы с четвертой по седьмую посвящены изучению никель-керамических электродов, в том числе и модифицированных оксидом церия. Приведены результаты исследований механизмов электродных реакций и стабильности их электрохимической активности во времени. Рассмотрены подходы к изготовлению несущих никель-керамических электродов и результаты их долговременных испытаний.

Восьмая глава посвящена изучению оксидного электродного материала на основе феррита стронция.

В девятой главе показано применение всех исследованных электродов в твердооксидных топливных элементах.

Изложение материала последовательно, а выбранная автором логика обсуждения результатов не вызывает сомнений.

Выводы сформулированы четко и в полной мере отражают результаты диссертационной работы. Полученные результаты диссертационной работы соответствуют поставленным цели и задачам.

В автореферате максимально подробно отражены основные идеи и выводы диссертации. Основные результаты диссертации представлены в 27 статьях высокорейтинговых рецензируемых журналах, представлены на обсуждение научной общественностью в более чем 50 тезисах докладов на конференциях, отражены в двух патентах и свидетельстве на программу для ЭВМ. Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.05 – электрохимия. Согласно формуле специальности, в работе изучены транспортные свойства в конденсированных ионных системах и на границе раздела фаз с участием заряженных частиц. 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, составляющих основу электрохимических производств” и п. 8 “Исследование топливных элементов и электрохимических сенсоров”.

Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены как с точки зрения полиграфии, так и с точки зрения качества графиков и рисунков. Весь графический материал четкий, легко читается и воспринимается. Во всей диссертации и автореферате выдержано единообразие в оформлении графического материала, в размерностях величин, в условных сокращениях и обозначениях, что существенно упрощает восприятие материала. Текст написан грамотно, автор с легкостью и доступностью доносит все свои идеи, заключения и выводы до читателя. Значимых недостатков в оформлении диссертации и автореферата нет.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты диссертационной работы имеют бесспорный практический интерес для коллективов, работающих в области электрохимических устройств на твердых электролитах и занимающихся исследованиями их компонентов, в частности для Института физики твердого тела РАН и Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Института химии твердого тела и механохимии СО РАН и Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск).

При ознакомлении с диссертационной работой возникли некоторые замечания:

1. Подавляющее число экспериментальных данных, представленных в работе, проанализировано методом, предложенным автором, который заключается в совместном использовании метода наименьших квадратов и распределения времен релаксации. Свой метод автор предлагает в контексте, что метод распределения времен релаксации не является самодостаточным из-

за неоднозначности выбора параметра регуляризации. Однако в литературе есть информация о способе расчета функции распределения времен релаксации, который свободен от выбора параметра регуляризации. Не ясно, почему в работе не использован данный способ анализа.

2. В главе 9 рассмотрены экспериментальные данные при варьировании сразу нескольких параметров, тогда как обобщающие выводы делаются только в отношении пористости и толщины композитного анода. Не ясно, будут ли оказывать влияние и другие изменяющиеся параметры.

3. В заключении диссертации следовало бы сравнить полученные результаты с известными из литературы и распространить сделанные выводы на аналогичные системы.

4. В диссертации присутствует некоторое количество опечаток и неточностей, например, неудачно использован термин «испарение никеля», кроме того, некоторые обобщения содержат очевидные утверждения.

Указанные замечания носят дискуссионный характер и не снижают высокой оценки диссертационной работы.

Заключение. Диссертационная работа Осинкина Дениса Алексеевича “Окисление водорода и деградационные процессы на электродах твердооксидных электрохимических устройств”, представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне.

Диссертационная работа по новизне, актуальности, научному содержанию, проработанности данных и практической значимости 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 наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки).

Диссертационная работа Осинкина Д.А., автореферат диссертации и отзыв были обсуждены и отзыв был одобрен на заседании секции №6 Ученого совета ИПХФ РАН (протокол № 7 от 08 сентября 2020 г.).

Добровольский Юрий Анатольевич;
доктор химических наук, профессор, руководитель Центра НТИ;
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН;
142432, Московская область, г. Черноголовка,
пр-т Академика Семенова, д. 1
+7 (903) 669-30-93, dobr@icp.ac.ru

Укше Александр Евгеньевич
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник;
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН;
142432, Московская область, г. Черноголовка,
пр-т Академика Семенова, д. 1
+7 (903) 627-48-40, ukshe@mail.ru