

УТВЕРЖДАЮ:
Ректор ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»


В.А. Кокшаров
11 июня 2019 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Конопелько Максима Алексеевича на тему «Кинетика электровосстановления кислорода в расплавленном электролите $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ на золотом и оксидных электродах», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Карбонатные расплавы нашли применение в ряде технологий, наиболее разработанной из которых является технология топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом. Такие топливные элементы высокоэффективны, они могут работать на широком спектре углеводородного топлива, их использование не приводит к образованию больших количеств парниковых газов. Катодным процессом в подобных элементах является восстановление кислорода. Повышение эффективности работы катода (кислородного электрода) является важным резервом увеличения общей энергоэффективности таких устройств. Очевидно, что достижение такого результата невозможно без детальной и достоверной информации об электрохимических свойствах и поведении реагирующих веществ в солевых электролитах и о механизмах протекающих процессов. Диссертационная работа М. А. Конопелько посвящена определению кинетических параметров реакции электрохимического восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах. Таким образом, **тема работы**, выполненной Конопелько Максимом Алексеевичем, несомненно, является **актуальной**, а **задачи**, решённые в ходе выполнения работы, **важны для развития** и совершенствования технологии производства

электрохимических преобразователей энергии и для расширения представлений о механизмах электрохимических процессов, протекающих в высокотемпературных расплавленных карбонатных электролитах. Внедрение в практику новых электродных материалов для высокотемпературных карбонатных топливных элементов позволит повысить их эффективность. Поэтому тема диссертационной работы обладает очевидной **практической значимостью**. О **практической значимости** работы свидетельствует и полученный патент на изобретение.

В работе представлен достаточно подробный обзор имеющихся в открытой литературе работ, посвящённых взаимодействию кислорода с расплавами карбонатов щелочных металлов, кинетике и механизму электровосстановления кислорода в данных средах на различных электродах. Автором проанализированы представленные в литературе результаты исследований, подчёркнуты имеющиеся противоречия, отмечено влияние материала рабочего электрода на характер процессов. На основании анализа литературы М. А. Конопелько была сформулирована цель диссертационной работы и поставлены задачи, которые необходимо было решить.

Для решения поставленных задач автором работы вполне **обоснованно выбран** и использован целый комплекс экспериментальных **методов исследования**. Для определения характеристик электродных материалов, их состава и структуры были применены рентгенофазовый анализ, определение удельной поверхности порошком методом БЭТ, определение дисперсности порошков методом рассеяния света. Были охарактеризованы пористость и электропроводность синтезированных материалов. Используемые в работе методики и оборудование соответствуют современному уровню проведения исследований в данной области и позволяют получать **достоверные** и **надёжные** экспериментальные **результаты**. Экспериментальная установка собственного изготовления для проведения кулоностатического эксперимента была аттестована, результаты аттестации опубликованы.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, изложены в третьей, четвертой и пятой главах. Автором была вполне логично выбрана последовательность проведения экспериментальных исследований,

что определило **внутреннее единство** работы. В третьей главе приведены результаты исследования электрохимического восстановления кислорода на модельном золотом электроде в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. Представлены результаты термодинамического моделирования химических равновесий в системе $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3\text{--O}_2\text{--CO}_2$, результаты численного моделирования кинетики электродной реакции для случая кулоностатического эксперимента. На основании анализа температурных и концентрационных зависимостей токов обмена сделан вывод, что в исследованной электрохимической системе основными электроактивными частицами являются ионы O_2^- в верхнем диапазоне температур и молекулярный кислород в нижнем диапазоне. Смена доминирующей формы растворенного в электролите кислорода происходит в области 900 К. Данный факт логично коррелирует со сменой механизма электродной реакции.

В главе 4 рассмотрены кинетика и механизм реакции электровосстановления кислорода в расплавленном электролите $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ на гладких оксидных электродах. Представляет интерес предложенная автором классификация рассмотренных электродных материалов на основе характера кинетических зависимостей при проведении импульсного электрохимического эксперимента. Рассмотренный более подробно случай гетерогенной химической реакции, является возможным, но не единственным объяснением различия кинетического поведения кислородной реакции на золотом и оксидном электродах.

В пятой главе представлены результаты исследования электрохимической активности пористых газодиффузионных электродов изготовленных из перовскитоподобных оксидов $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и более традиционного $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$. Показано, что электрохимическая активность зависит от природы легирующего металла и возрастает в ряду $\text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co}$. Представляет интерес использованный автором подход в рамках модели тонких пленок для сравнения механизмов электродного процесса, реализующегося на гладких полностью погруженных и пористых газодиффузионных электродах.

В диссертационной работе Конопелько Максимом Алексеевичем получены **новые научные результаты** исследования механизмов восстановления кислорода в расплавленных карбонатных электролитах на оксидных электродах, термодинамического моделирования химических равновесий в системе $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3\text{-O}_2\text{-CO}_2$, учитывающие возможность образования соединения LiKCO_3 . Впервые выполнено численное моделирование кинетики восстановления кислорода для условий импульсного кулоностатического эксперимента и получены аналитические решения с учетом возможности параллельного восстановления двух сортов электроактивных частиц, протекания гетерогенной химической реакции и формирования пространственного заряда в поверхностном слое электрода.

Научная и практическая значимость работы подтверждена публикациями в рецензируемых научных изданиях, полученным патентом на изобретение. Автором предложены новые электродные материалы для электрохимических устройств, использующих в качестве электролита расплавы карбонатов щелочных металлов. В работе установлено, что оксиды $\text{LaLi}_{0.1}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) имеют достаточно высокую электрическую проводимость, а электрохимическая активность в реакции восстановления кислорода на электродах, в состав которых входят кобальт и никель, превышает активность используемого в настоящее время катодного материала $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}$. Определенные в работе кинетические параметры катодной реакции могут быть использованы при разработке новых электрохимических устройств. Полученные автором результаты позволяют говорить о том, что направление, в котором ведутся исследования, может иметь реальную практическую реализацию.

Последовательность изложения материала в диссертационной работе логична. Полученные автором результаты достоверны. **Выводы и заключения**, сделанные автором по работе, в целом вполне обоснованы и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты работы могут иметь несомненный практический интерес для коллективов, занимающихся разработкой топливных элементов

и технологий захвата углекислого газа, в частности для Института физической химии и электрохимии РАН, Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ООО «Завод электрохимических преобразователей», г. Новоуральск, АО «НПЦ газотурбостроения «Салют», ЦКБ МТ «Рубин», ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша».

Результаты, полученные в диссертационной работе, **соответствуют** поставленной цели и задачам. **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.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Какой прибор был использован для определения электропроводности образцов?
2. Каким способом определяли содержание воды в увлажнённой газовой смеси «водород–углекислый газ» (стр. 49)?
3. В работе практически не описан основной использованный метод исследования – метод кулоноэлектродной релаксации, а лишь представлены ссылки на работы автора. Следовало дать более подробное описание метода и установки в экспериментальной части работы.
4. При моделировании химических равновесий в системе «карбонатный расплав – газовая среда» (раздел 3.1) автор приводит концентрации молекулярных соединений, в то время как в расплаве присутствуют ионы. Насколько обосновано считать основными компонентами ионного расплава молекулярные «кластеры»? К тому же, в дальнейшем (разделы 3.2, 3.3) автор оперирует ионами.

5. Не ясно, чем был обусловлен выбор значения $5 \cdot 10^7$ для чётных констант в уравнениях (3.14–3.19). Насколько обоснованно принимать одинаковые значения коэффициентов диффузии для различных частиц?

6. Каким образом рассчитывали диффузионное перенапряжение (см., например, рис. 3.6)?

7. С чем может быть связан излом на зависимости константы Варбурга от парциального давления кислорода для супероксид-иона (рис. 3.11)?

8. Не ясно, для какой системы приведены данные на рис. 4.5. Судя по плотности тока представлены данные для анодного пика для электрода LaCoO_3 , однако на самих вольтамперограммах (рис. 4.4) явно выраженного анодного пика нет. Каким образом были получены данные для рис. 4.5? В тексте работы (стр. 88) указано, что зависимость на рис. 4.5 квадратичная, но на самом рисунке аппроксимация сделана линейная, и именно линейная зависимость тока пика от скорости поляризации рабочего электрода свидетельствует о диффузионном характере процесса (а не квадратичная, как утверждает автор на стр. 88).

9. Что автор подразумевает под «энергией активации кинетических параметров» (табл. 4.1) и какой физический смысл, по мнению автора, имеет энергия активации таких параметров как обратное сопротивление или ёмкость двойного электрического слоя? Точно также не ясно, что такое «энергия активации плотности тока» (табл. 5.3 и 5.5) и какой у неё физический смысл?

10. На стр. 100 указано, что изломы на температурных зависимостях обратных сопротивлений связаны с изменением механизма реакции, однако сами температурные зависимости не представлены. На рис. 4.7 изломов не наблюдается. В третьем выводе к главе 4 также упомянуты изломы на температурных зависимостях токов обмена, однако на рис. 4.10 зависимость изломов не имеет.

11. Из легенды к рис. 5.1 невозможно понять, к каким материалам относятся представленные данные.

12. На стр. 111 и на рис. 5.6 указано, что поляризационная

проводимость катодов была рассчитана при $\eta = 0$. Однако, данные на рис. 5.3–5.5 описываются простыми линейными зависимостями, т.е. величина $dj/d\eta$ не зависит от η и указание на расчёт при $\eta = 0$ не ясно.

13. По каким уравнениям, описывающим параметр $Jd/d\eta$, был проведён регрессионный анализ зависимостей, представленных на рис. 5.8–5.11, с целью определения механизма процесса?

14. Подписи осей на правом графике рис. 4.4 почему-то приведены на английском языке, а подпись оси абсцисс на рис. 5.7 представлена набором символов. Что обозначено символами λ и μ по оси абсцисс на рис. 5.8–5.11?

В тексте работы встречаются некоторые описки и опечатки, но, в целом, она написана хорошим научным языком. Работа содержит достаточное количество иллюстраций, позволяющих судить о характере и качестве полученных экспериментальных результатов.

Общее заключение. Диссертационная работа Конопелько Максимом Алексеевичем на тему «Кинетика электровосстановления кислорода в расплавленном электролите $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ на золотом и оксидных электродах» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством кандидата химических наук Н. Н. Баталова. Работа содержит решение актуальной научной задачи – определения кинетических параметров и механизма реакции электрохимического восстановления кислорода в расплавленном карбонатном электролите, определяющей эффективность работы перспективных электрохимических преобразователей энергии, имеющей существенное значение для электрохимии высокотемпературных ионных систем.

Автореферат соответствует основному содержанию, идеям и выводам диссертации. Основное содержание диссертации опубликовано в центральной научной печати и обсуждено на ряде всероссийских и международных научных конференций. **Содержание и качество опубликованных работ соответствует** содержанию диссертации.

Указанные вопросы имеют в большинстве своём дискуссионный характер, а замечания – редакционный, и поэтому не снижают общей

положительной оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа по объему, уровню проведенных исследований, актуальности, научной и практической значимости соответствует требованиям пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. 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.

Диссертационная работа М.А. Конопелько, автореферат диссертации и отзыв были обсуждены и отзыв был одобрен на заседании кафедры редких металлов и наноматериалов ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (протокол № 4 от 22.05.2019 г.).

Заведующий кафедрой редких металлов и наноматериалов
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
профессор, доктор химических наук



Владимир Николаевич Рычков

Доцент кафедры редких металлов и наноматериалов
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
доцент, кандидат химических наук, PhD



Владимир Анатольевич Волкович

Адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

Тел.: (343) 375-47-08.

Электронная почта: v.n.rychkov@urfu.ru
v.a.volkovich@urfu.ru