

## Отзыв

на автореферат диссертации Осинкина Дениса Алексеевича  
«Окисление водорода и деградационные процессы на электродах  
твердооксидных электрохимических устройств»,  
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – устройства, которые обеспечивают один из наиболее экологически чистых и экономичных способов преобразования химической энергии в электрическую. Диссертация Осинкина Д.А. посвящена изучению механизмов электродных реакций и установлению природы процессов, лимитирующих скорость восстановления кислорода на катоде и окисления топлива на аноде. Указанные процессы определяют эффективность функционирования ТОТЭ, поэтому диссертация является **актуальной** как с научной, так и с практической точек зрения. Важность выполненных исследований подтверждается их финансовой поддержкой президиум УрО РАН, Российским Фондом Фундаментальных Исследований и Российским Научным Фондом.

Активные исследования электродных процессов в твердооксидных топливных элементах продолжаются несколько десятилетий и по их результатам опубликованы тысячи работ. Тем не менее, автор сумел сформулировать задачи, являющиеся в настоящий момент актуальными в данной области знаний, разработать новый инструмент для их решения, и получить ряд **научно значимых** результатов. Успех исследования в значительной мере связан с разработкой алгоритма анализа спектров электрохимического импеданса с использованием метода распределения времен релаксации и нелинейного метода наименьших квадратов, который позволяет идентифицировать стадии электродных реакций, ограничивающие мощностные характеристики элемента. На основе использования данного алгоритма автором определена природа скоростьопределяющих стадий электродных реакций окисления водорода, монооксида углерода и восстановления воды на никель-керамическом электроде, в том числе модифицированном оксидом церия и оксидном  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электроде. Установлено существенное различие механизмов, электродных реакций на этих электродах. Если на никель-керамическом электроде скорость процесса лимитируется разрядом иона кислорода и образованием воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы, то на оксидном электроде наиболее медленными стадиями являются диссоциация водорода и адсорбция монооксида углерода на поверхности электрода. В соответствии с этими особенностями автор предложил решения, позволившие значительно повысить активность электродов. Важной частью работы является изучение механизмов деградации никель-керамических электродов. Показано, что снижение электрохимической активности электродов может быть связано с обратимыми и необратимыми изменениями. Установлена причина обратимых деградационных изменений электрохимической активности никель-керамических электродов, связанная с адсорбцией  $\text{OH}^-$  ионов на активных центрах электрода, когда его потенциал положительнее потенциала нулевого заряда никелевого электрода. Установление причины деградации позволило предложить метод реактивации электрода путем формирования на нем отрицательного заряда, приводящего к десорбции гидроксид-ионов и освобождению активных центров электрода.

В девятой главе, основываясь на результатах, полученных в 3-8 главах диссертации, автор использовал несколько приемов целенаправленной коррекции электрохимической активности электродов при испытаниях единичного топливного элемента. Модификация электродов привела к значительному увеличению удельной мощности ТОТЭ, что убедительно показало **практическую важность** понимания природы электродных процессов.

Результаты работы широко представлены в докладах на российских и международных научных конференциях. В числе публикаций 27 статей в изданиях, рекомендованных ВАК и 2 патента РФ, что снимает вопрос о **новизне и достоверности результатов**. Автореферат ясно написан и хорошо оформлен. Все утверждения сопровождаются необходимым фактическим материалом в виде таблиц и графиков. При ознакомлении с авторефератом возникли следующие вопросы:

1. Согласно рисунку 15 массовая доля никеля в электроде за первые 1000 часов долговременных испытаний уменьшилась в ~ 4 раза больше, чем за последующие 2000 часов. Чем обусловлена такая зависимость?
2. На стр. 26 утверждается, что спекание частиц никеля приводит к увеличению электропроводности никель-керамического электрода. Согласно литературным данным агломерация и укрупнение частиц никеля при спекании приводит к нескольким негативным процессам, в том числе к снижению уровня перколяции между частицами никеля, которое неизбежно приводит к уменьшению электропроводности. Как объяснить противоречие в результатах?
3. В первой главе говорится: «...природа скоростьопределяющих стадий зависит не только от химического состава электродного материала, но и от его микроструктуры, природы электролита, качества границы электрод/электролит, условий формирования электрода, его предыстории и от внешних условий». Вывод 2 гласит: «Идентифицирована природа скоростьопределяющих стадий окисления водорода в электродной системе  $H_2+H_2O/Ni-SSZ/YSZ$ , а именно, разряд иона кислорода и образование воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы». Насколько универсальным является данный вывод?

Указанные вопросы не снижают ценности полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы, которая представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия и удовлетворяет требованиям ВАК РФ к докторским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Осинкин Д.А. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
лаборатории оксидных систем  
ФГБУН Института химии твердого тела  
Уральского отделения Российской академии наук  
(ИХТТ УрО РАН)



Патракеев Михаил Валентинович  
10.09.2020

620990 г. Екатеринбург  
ул. Первомайская, 91  
тел. +7 (343) 3623164  
[patrakev@ihim.uran.ru](mailto:patrakev@ihim.uran.ru)

Подпись Патракеева М.В. заверяю.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН  
кандидат химических наук



Богданова Екатерина Анатольевна