

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Осинкина Дениса Алексеевича на тему «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 диссертационной работы. Исследование механизмов, кинетики электрохимических процессов в электродных системах для создания новых материалов и на их основе высокоэффективных электрохимических устройств является важной и актуальной задачей современного материаловедения. Серьезной проблемой, требующей решения, является установление причин и способов подавления (нивелирования) деградации уже используемых никель-керамических анодов, а также, разработка новых высокоэффективных и стабильных электродных материалов. **Целью** данного диссертационного исследования являлось выявление природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций и деградационных процессов в электродных системах с твердыми кислородпроводящими электролитами. Для достижения поставленной цели диссертантом решались следующие **задачи**: разработка способа анализа спектров электрохимического импеданса на основе комбинирования двух методов - метода распределения времен релаксаций (DRT) и нелинейного метода наименьших квадратов (НМНК); исследование электрохимического поведения электродов (никель-керамических в контакте с кислородпроводящим электролитом на основе оксида циркония и $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ электрода в контакте с электролитом на основе LaGaO_3), механизмов окисления водорода, монооксида углерода и восстановления кислорода, установление природы скоростьопределяющих стадий соответствующих электродных реакций; определение природы явлений, обуславливающих изменение электропроводности и микроструктуры никель-керамических электродов и процессов, обуславливающих изменение их электрохимической активности во времени; определение рабочих характеристик единичных топливных элементов (с несущим никель-керамическим анодом, с несущим катодом на основе $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$, с несущим кислородпроводящим электролитом на основе LaGaO_3 и симметричными $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ электродами) и выявление влияния различных стадий электродных реакций на мощностные показатели топливных элементов.

Тема диссертационного исследования по цели и поставленным задачам, несомненно, актуальна, что подтверждается, также, финансовой поддержкой отдельных этапов работы грантами РФФИ, Президиума УрО РАН, стипендией Президента РФ, тесно связана с планом исследований института. Тематика работы соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.) и соответствует заявленной специальности 02.00.05 – «электрохимия».

Экспериментальные результаты, сформулированные на их основе положения, выносимые на защиту, и выводы получены с использованием современных методов исследования, программного сопровождения, оригинальных методик измерений, обработки результатов и их визуального представления. Применяемые методики получения образцов, методы их аттестации, исследования морфологии, электрических и электрохимических

характеристик электродных материалов и единичных топливных ячеек, используемое оборудование и программное обеспечение современны и обоснованы.

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием комплекса теоретических и экспериментальных методов исследования с применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, современного программного сопровождения, статистической обработкой и воспроизводимостью результатов эксперимента, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей. Физические модели и математический аппарат, используемые в работе обоснованы и соответствуют задачам исследования. Научные положения и выводы диссертационной работы базируются на результатах, полученных, в основном, посредством нескольких методов исследования, **достоверны и обоснованы.**

Научная новизна и научная значимость результатов проведенного Осинкиным Денисом Алексеевичем исследования заключается:

- в **разработке** оригинального метода анализа спектров электрохимического импеданса, основанного на сопоставлении функций распределения времен релаксаций, вычисленных из экспериментальных спектров, и данных, рассчитанных нелинейным методом наименьших квадратов, что позволяет идентифицировать стадии электрохимических процессов (в том числе - электродных реакций), ограничивающих мощностные характеристики топливного элемента;
- в **выявлении** роли оксида церия в механизме окисления водорода на модифицированных оксидом церия никель-керамических электродах и определении природы процессов, влияющих на скорость снижения электрохимической активности модифицированного электрода;
- в **установлении** природы скоростьопределяющей стадии электродных реакций окисления водорода и монооксида углерода на $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Mo})\text{O}_3$ электроде, а также - влияния межфазного обмена кислорода газовой фазы с кислородом электрода на скорость электродной реакции;
- в **установлении** закономерностей влияния парциального давления воды в смеси вода-водород, температуры и скорости потока газовой смеси на изменение электропроводности и микроструктуры несущих никель-керамических электродов.

Практическая значимость работы заключается:

- в **реализации** способа анализа спектров электрохимического импеданса на основе совместного использования метода распределения времен релаксации и нелинейного метода наименьших квадратов, что позволяет обоснованно подходить к выбору числа элементов и их параметров в электрических эквивалентных схемах.
- в **установлении** закономерности влияния состава и коэффициента взаимной диффузии топливной газовой смеси на электрохимическую активность никель-керамических электродов, что позволяет прогнозировать изменение активности электрода в зависимости от состава газового окружения.
- в **установлении** природы явлений, приводящих к уменьшению электропроводности и электрохимической активности никель-керамических электродов, что позволяет выбирать оптимальные режимы эксплуатации электрохимических устройств с никель-керамическими электродами.
- в **обосновании** возможности увеличения электрохимической активности никель-керамических электродов при помощи катодной поляризации и/или термоциклирования,

что позволяет снижать поляризационное сопротивление электрода после его эксплуатации в течение длительного времени.

-в **выявлении** высокой стабильности электрохимической активности $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$ электрода к окислительно-восстановительному циклированию, что позволяет окислять углерод, образовавшийся на аноде при работе с углеводородным топливом.

На основе результатов исследования механизмов электродных реакций и идентификации природы скоростьопределяющих стадий показана возможность направленного изменения механизма электродной реакции и уменьшения сопротивления скоростьопределяющих стадий для повышения электрохимической активности электродов и мощностных показателей топливных элементов.

Оформленные по материалам диссертационного исследования 2 патента РФ и 1 авторское свидетельство подтверждают возможность практического применения полученных Д.А. Осинкиным результатов.

Диссертация Д.А. Осинкина внутренне едина, логична по построению. Она состоит из введения, девяти глав, выводов, списка литературы. Материал изложен на 303 страницах и включает 18 таблиц, 149 рисунков. Список цитируемой литературы состоит из 420 наименований.

В обзоре литературы (Глава 1) дана характеристика материалов для твердооксидных топливных элементов (твердых кислородпроводящих электролитов, электродных материалов) и основных требований, предъявляемых к ним, представлены известные сведения об электродных процессах, скоростьопределяющих стадиях и способах повышения электрохимической активности электродов, рассмотрены исследования деградационных явлений в электродах на примере деградации никель-керамического электрода. Автором выполнен детальный анализ литературы в области исследований механизмов электродных реакций и сделан вывод о большом разнообразии предлагаемых интерпретаций экспериментальных данных. Логическим завершением этой главы служит обоснование темы настоящей диссертационной работы и выбора объектов исследования.

Вторая глава посвящена описанию используемых в работе методов и методик исследования, получения и аттестации материалов. Для аттестации и исследования функциональных свойств автором привлекался широкий спектр современных методов и используемого оборудования. Состав и микроструктура полученных порошков и электродов определялся методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при помощи электронных микроскопов JSM-5900LV(Jeol) или Mira 3 Lmu (Tescan) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 200 (Oxford Instruments). Элементный состав определялся методом рентгенофлюоресцентного анализа с помощью спектрометра XRF=1800 (Shimadzu). Фазовый состав образцов изучался с применением дифрактометра D-MAX-2200 (Rigaku). Термический анализ материалов и свойств керамики осуществлялся с помощью термоанализатора STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH). Исследование электрохимической импедансной спектроскопии выполнено с использованием измерительных комплексов IM6 (Zahner Elektrik), Parstat 2273, Solartron SI-1287, FRA-1170, EI-1186, FRA-1260. Подробно описаны подготовка образцов для электрохимических исследований, организация высокотемпературных исследований, приготовление многокомпонентных газовых смесей и расчет их равновесного состава. Все это свидетельствует о высоком научном уровне работы: хорошо продуманном выборе современных методов исследования, тщательно выверенных методиках.

В третьей главе автор предлагает оригинальный подход к анализу спектров электрохимического импеданса через расчет функции распределения времен релаксации. Разработан алгоритм действий на основе комбинирования метода DRT и НМНК, позволяющий добиваться высокой точности при анализе спектров импеданса. Показана высокая эффективность такого подхода. Преимуществами предложенного авторами комбинированного подхода перед традиционным нелинейным методом наименьших квадратов являются высокая разрешающая способность и устойчивость к шумам. Автор обсуждает и недостаток метода, заключающийся в проблеме выбора оптимального значения коэффициента регуляризации. Продемонстрирован способ подбора этой величины и результат на конкретном примере – спектре импеданса Ni-YSZ/CeO₂ электрода. Предложенная методика успешно использована для обработки спектров импеданса во всех соответствующих экспериментах, представленных в последующих главах.

В главах 4-6 представлены результаты исследования электрохимических процессов, протекающих на никель-керамических электродах, не модифицированных и модифицированных оксидом церия. Установлено, что скорости электродных реакций окисления водорода и восстановления воды на никель-керамическом электроде ограничены скоростями двух стадий, природа которых не изменяется при отклонении потенциала электрода как в анодную, так и в катодную области. Природа скоростьопределяющих стадий была идентифицирована как разряд иона кислорода на поверхности электролита на основе оксида циркония вблизи трехфазной границы и образование воды на поверхности электролита вблизи трехфазной границы. Показано, что модификация никель-керамического электрода оксидом церия приводит к существенному увеличению его электрохимической активности, что связано с появлением быстрого параллельного маршрута электродной реакции. Установлено, что скорость окисления водорода (монооксида углерода) на исследуемом электроде вблизи равновесного потенциала ограничена скоростями трех стадий: высоко-, средне- и низкочастотной. Природа этих стадий, выявленных в результате анализа спектров импеданса по оригинальной, предложенной автором, методике убедительно объяснена им с привлечением электрохимического эксперимента. Высокочастотная стадия обусловлена транспортом ионов кислорода в оксиде церия. Скорость среднечастотной стадии объяснена медленными скоростями реакций на поверхности электрода между адсорбированными формами потенциалопределяющих частиц, в случае плотного (малопористого) анода, скорость среднечастотной стадии дополнительно ограничена диффузией газа в порах электрода. Поведение низкочастотной стадии объяснено медленной скоростью транспорта потенциалопределяющих компонентов газовой фазы к месту адсорбции на поверхности электрода.

В главе 6 приведены результаты долговременных испытаний электрохимической активности модифицированных оксидом церия никель-керамических электродов в газовых средах H₂+H₂O, CO+CO₂ и H₂+H₂O+CO+CO₂+Ar. Установлена зависимость скорости деградации электрохимической активности модифицированного оксидом церия Ni-керамического электрода от парциального давления воды в разных газовых средах, что объяснено адсорбцией OH⁻ ионов на активных центрах электрода. Предложены способы увеличения электрохимической активности никель-керамических электродов после долговременных испытаний, основанные на изменении знака потенциала электрода (приводит к десорбции OH⁻ ионов с активных центров) и заключающиеся в термоциклировании электродов с параллельным уменьшением парциального давления воды в газовой фазе или воздействии катодной поляризации.

В главе 7 рассмотрено влияние способов и условий изготовления несущих никель-керамических электродов на их функциональные свойства (электропроводность, газопроницаемость и пористость), приведены результаты долговременных, до 3000 часов, испытаний несущих никель-керамических электродов. Выявлено увеличение пористости, уменьшение содержания никеля и уменьшение протяженности трехфазной границы никель/электролит/газ во времени. Установлена природа двух параллельных разнонаправленных процессов в деградации электропроводности электрода: укрупнение частиц никеля, которое приводит к увеличению пористости и электропроводности, и уменьшение содержания никеля в электроде, приводящее к уменьшению электропроводности. Предложено объяснение причин наблюдаемых явлений.

В главе 8 приведены результаты исследований электрохимического поведения $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электрода в контакте с электролитами на основе галлата лантана и силиката лантана как в сильно восстановительных атмосферах, так и в атмосфере воздуха. Показано, что природа скоростьопределяющих стадий электродной реакции окисления водорода принципиально отличается от природы стадий, ограничивающих скорость электродной реакции на никель-керамическом аноде и никель-керамической аноде, модифицированном оксидом церия. Предложены механизмы окисления водорода и монооксида углерода, а также восстановления кислорода на $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ электроде. Установлена природа скоростьопределяющих стадий окисления водорода и окисления CO. Это - межфазный обмен кислорода SFM электрода с кислородом газовой фазы для обоих случаев, а также - диссоциация водорода на поверхности электрода и адсорбция CO на поверхности электрода.

В главе 9 приведены результаты испытаний единичных топливных элементов, различающихся по типу используемых материалов и по типу несущего слоя. Показана взаимосвязь пористости несущего никель-керамического анода с газодиффузионным сопротивлением и мощностью, вырабатываемой элементом. В результате анализа спектров электрохимического импеданса единичных топливных элементов с тонкопленочным электролитом с использованием метода распределения времен релаксации показано, что основные потери мощности в элементе связаны с транспортом газа в несущем никель-керамическом аноде. В случае несущего катода основные потери тока обусловлены медленной скоростью межфазного обмена кислорода катода с кислородом газовой фазы. Показана высокая стабильность к окислительно-восстановительному циклированию электродов на основе феррито-молибдата стронция в составе топливного элемента с несущим электролитом на основе галлата лантана с симметричными электродами.

Таким образом, Д.А. Осинкин представил в своей работе огромный и достоверный, хорошо аранжированный экспериментальный материал. Установлено множество закономерностей, каждая из которых подробно рассмотрена и убедительно обоснована.

Автореферат отражает материал, представленный в диссертации. Следует отметить ясный и лаконичный стиль изложения, достаточную полноту представления материала, хорошее оформление диссертационной работы и автореферата.

Результаты диссертационной работы Д.А. Осинкина широко представлены в виде публикаций: 27 статей в высокорейтинговых периодических изданиях и изданиях, рекомендованных ВАК, защищены 2 патентами РФ, 1 авторским свидетельством, апробированы на международных и всероссийских конференциях.

По работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Пористость электродного материала и газоплотность материала для твердых электролитов являются критическими характеристиками для ТОТЭ, определяются при н.у. возникает вопрос: что с ними происходит при рабочих температурах?

2. При анализе характера поведения катодной поляризационной кривой для газовой смеси водорода, воды и аргона использован подход Кузина Б.Л. вследствие близости состава исследуемых систем и их поведения (диапазона потенциалов в котором наблюдается изменение характера поведения потенциала от плотности тока Гл.4, рис.4.4). Почему так сильно отличаются плотности тока при которых наблюдается перегиб на катодной кривой?

3. При обсуждении деградации никель-керамического электрода модифицированного диоксидом церия изменение сопротивления высокочастотной стадии электродной реакции связанной с транспортом кислорода в диоксиде церия во времени (деградация электрода) объясняется «старением» CeO_2 . Что автор подразумевает под термином «старение» и какие факторы могут приводить к «старению» CeO_2 ?

4. Наиболее наглядное изменение микроструктуры никель-керамических образцов при варьировании условий термообработки, приводящих к деградации, представлено на рис.7.24. Можно сравнить влияние температуры на укрупнение частиц для обогащенных водой газовых смесей. А для влажного водорода тенденция не так очевидна и представление микрофотографии с $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,45$ не проясняет картины. Она была бы более наглядной при сопоставлении нескольких параллельных микрофотографий (разных участков образца при одинаковых условиях) для рис. 7.20.

5. При объяснении деградации никель-керамического электрода экспериментально установленное уменьшение массы никеля объясняется испарением (гл.7, стр.195). Почему уменьшение содержания (испарение) никеля происходит немонотонно в зависимости от температуры и времени?

6. Следует отметить неудачное использование термина «спекание» для объяснения укрупнения частиц никеля, выявленного экспериментально. В теории твердофазного синтеза спекание частиц происходит (и на практике наблюдается) вблизи температур плавления и сопровождается уплотнением материала вследствие уменьшения пористости. Спекание никеля в температурном интервале $700-800^\circ\text{C}$ требует пояснения.

Сделанные замечания не снижают важности и значимости представленной работы. Ее несомненным достоинством являются предложенные диссертантом подходы, полученные результаты исследования, их анализ и оригинальная интерпретация. Все это способствует пониманию природы электрохимических процессов в электродных системах и позволяет осознанно подходить к разработке новых электродных материалов или к модификации уже используемых с целью повышения их функциональных характеристик.

Заключение

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Соискателем решена важная научно-практическая проблема электрохимии твердооксидных топливных элементов: обоснован подход к установлению механизмов и определению природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций на примере используемых и перспективных электродов, стадий

электродных реакций, ограничивающих мощностные характеристики единичных топливных элементов; предложены способы увеличения электрохимической активности никель-керамических электродов после долговременных испытаний, заключающиеся в термоциклировании электродов или воздействии катодной поляризации.

Диссертационная работа Осинкина Дениса Алексеевича на тему «Окисление водорода и деградационные процессы на электродах твердооксидных электрохимических устройств», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – «электрохимия» по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Осинкин Денис Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.05 – «электрохимия».

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела)

Пийр

Пийр Ирина Вадимовна

Адрес: 167982, Республика Коми,
г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.
Тел.: (8212) 21-99-21;
e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

31.08.2020

