

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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 тематики диссертационной работы

Актуальность исследований, проведенных Д.А. Осинкиным, не вызывает сомнений. В его диссертационной работе получены фундаментальные сведения о механизмах электрохимических реакций, установлена природа реакций, ограничивающих скорости окисления водорода и восстановления кислорода на композитных и оксидных электродных материалах, установлена природа явлений, ответственных за деградацию функциональных характеристик никель-керамических электродов во времени. Также полученные результаты представляют большой интерес для практики, поскольку они во многом определяют возможности применения изученных материалов и их аналогов в самых разнообразных приложениях, в частности, в твердооксидных топливных элементах.

### Научная ценность и новизна работы

Наибольшей научной новизной и значимостью обладают следующие результаты:

- новый подход к анализу импеданс-спектроскопических данных, основанный на сочетании нелинейного метода наименьших квадратов и нового метода высокого разрешения – расчет функции распределения времен релаксации;

- определение природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций окисления водорода, монооксида углерода, восстановления воды и кислорода на Ni/SSZ, CeO<sub>2</sub>+Ni/YSZ и Sr(Fe,Mo)O<sub>3</sub> электродах;

- установление механизмов деградации никель-керамических электродов.

### Практическая ценность работы

Показана возможность использования результатов исследования механизмов электродных реакций и деградационных явлений для целенаправленного влияния на природу и/или скорость стадий, ограничивающих электрохимическую активность электродов, на примере создания твердооксидного топливного элемента с удельной величиной мощности более 2 Вт/см<sup>2</sup>.

## Анализ основных результатов и выводов

Диссертационная работа состоит из введения, девяти глав, выводов и списка литературы.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы ее основные цели и задачи, фундаментальное и практическое значение проведенного исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных по теме диссертации. Он довольно обширен и отражает современное состояние всех принципиальных вопросов, рассмотренных в диссертации.

Во второй главе достаточно полно описаны объекты исследований и способы их изготовления, применяемые методы исследований, используемое оборудование и приборы. Большое внимание уделено разнообразию газовых атмосфер, в которых выполнены исследования, что является несомненным достоинством работы.

Третью главу можно считать уникальной, т.к. в ней впервые для диссертаций, защищаемых в России, приведены исчерпывающие сведения о новом методе анализа спектров электрохимического импеданса – расчет функции распределения времен релаксации (DRT). Выполнен подробный анализ возможностей данного метода, показаны его достоинства и недостатки в сравнение с нелинейным методом наименьших квадратов, который является в настоящее время основным способом анализа спектров импеданса.

В четвертой главе приведены результаты исследований механизмов окисления водорода и восстановления воды на традиционном композитном материале для топливного электрода, состоящего из никеля и кислородпроводящего электролита на основе стабилизированного оксида циркония. Хотя мне, как оппоненту, столь пристальное внимание традиционному и хорошо исследованному никель-керамическому электроду кажется избыточным, данная глава заканчивается выводами, позволяющими проследить основную идеологию диссертации, а именно определение природы и локализации скоростьопределяющих стадий с последующим целенаправленным воздействием на них с целью повышения их скоростей.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию механизма окисления водорода и оксида углерода на никель-керамических электродах, в микроструктуру которых введен высокодисперсный оксид церия. Несмотря на то, что каталитические свойства оксида церия в восстановительных условиях хорошо изучены, в работе показано, что оксид церия не просто ускоряет электродную реакцию, а приводит к изменению механизма реакции, что обусловлено появлением второго, параллельного маршрута. Полученные результаты представляют высокую как практическую значимость, т.к. связаны с повышением активности электрода, так и теоретическую, т.к. рассматривают очень непростую тему в электрохимии – наличие нескольких, параллельных маршрутов электродных реакций.

Шестая глава представляет результаты ресурсных испытаний никель-керамических электродов, модифицированных оксидом церия. В подавляющем числе работ, имеющих в литературе, деградацию электродных материалов связывают со спеканием частиц электрода или с отравлением различными примесями. В настоящей диссертации глубокий анализ большого числа долговременных испытаний (некоторые из которых длились до 2000 часов) позволил Д.А. Осинкину сформулировать гипотезу о критической роли в процессе деградации анодов гидроксид ионов, адсорбированных на активных центрах анода при потенциале электрода положительнее потенциала нулевого заряда. Далее автор подтверждает свою гипотезу множеством экспериментальных данных, в том числе направленных на реактивацию электродов. Это несомненно важные и уникальные результаты, т.к. позволяют более глубоко понять механизм деградации, а также хотя бы частично повышать активность электродов после их длительной работы.

Седьмая глава диссертации посвящена исследованиям несущих никель-керамических электродов. В первой ее части показаны способы изготовления несущих электродов с необходимым комплексом функциональных характеристик. Вторая часть главы посвящена долговременным испытаниям (до 3000 часов) несущих никель-керамических электродов. Вызывает уважение число выполненных долговременных испытаний, а также научно обоснованный подход к выбору условий испытаний на основе латинского куба. Несомненной ценностью данной главы является однозначно установленное двумя независимыми методами испарение никеля, что является одной из причин уменьшения электропроводности несущих никель-керамических электродов.

В восьмой главе показаны результаты исследований оксидного электродного материала на основе допированного молибденом феррита стронция. Выбор данного объекта в полной мере обоснован автором и вытекает из результатов испытаний никель-керамических электродов, полученных в предыдущих главах. Особенностью данного электрода является возможность использования  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  в качестве кислородного и топливного электрода одновременно. В силу чего Д.А. Осинкиным были установлены скоростьопределяющей стадии окисления водорода и восстановления кислорода. Также заслуживает внимание интересный подход, с помощью которого Д.А. Осинкин доказывает свою гипотезу о медленной скорости межфазного обмена кислорода электрода с кислородом газовой фазы, заключающийся во ведении оксида празеодима в электрод с последующим сопоставлением функций DRT.

В девятой главе приведены результаты испытаний твердооксидных топливных элементов. Здесь автор не ограничивается традиционными ТОТЭ с несущим никель-керамическим анодом, а также рассматривает топливные элементы с несущим катодом и с несущим высоко проводящим галлатным электролитом и с симметричными  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_3$  электродами. В данной главе Д.А. Осинкин в полной мере демонстрирует возможности метода DRT при

анализе спектров импеданса топливных элементов, что позволило ему определить поляризационное сопротивление как анода, так и катода топливного элемента, что, к слову, невозможно сделать традиционными способами в случае топливных элементов с несущим электродом. Результаты девятой главы представляют большой интерес, т.к. помимо впечатляющих полученных показателей мощностей (более  $2 \text{ Вт/см}^2$ ), в данной главе в явном виде продемонстрирована возможность обоснованного влияния на природу скоростьопределяющих стадий анодной и катодной реакции для повышения функциональных характеристик электрохимического устройства.

В выводах четко и достаточно полно сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Список цитируемой литературы содержит 420 библиографических ссылок и представляет для специалистов самостоятельную ценность.

При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы:

1. Большое внимание в работе уделяется никель-керамическим электродам и никель-керамическим электродам, импрегнированных оксидом церия. Логичным завершением этих работ служили бы исследования никель-цериевых электродов и сравнение полученных данных с электродами, в которые введен оксид церия. Судя по публикациям автора такие работы им выполнены, почему они не представлены в диссертации?

2. В пятой главе подробно исследовано сопротивление газовой диффузии, которое должно ограничивать скорость электродной реакции на никель-керамическом и оксидном анодах. Почему в диссертации это не показано?

3. В первой части седьмой главы уделено большое внимание отработке способов получения несущих-никель керамических анодов с необходимой пористостью, проводимостью, газопроницаемостью. А во второй части этой главы приведены комплексные долговременные испытания несущих никель-керамических анодов коммерческого изготовления. Почему нет результатов испытаний несущих анодов собственного изготовления?

4. В шестой главе предложен способ реактивации никель-керамического электрода после длительных испытаний, а в седьмой главе однозначно показано, что при длительных испытаниях содержание никеля в электроде уменьшается. О какой реактивации можно говорить в этом случае?

5. В восьмой главе недостаточно обоснованными кажутся выводы о медленной скорости межфазного обмена кислородом оксидного катода с газовой фазой, основанные только на электрохимических измерениях. Почему не выполнены прямые измерения методом изотопного обмена, которые в ИВТЭ провести представляется возможным?

Заданные вопросы не имеют отношения к основной сути полученных теоретических и практических результатов. Справедливость выводов, сделанных в результате выполнения диссертационной работы, не вызывает сомнений.


Диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование на актуальную тему, выполненное на высоком современном уровне. Автором получено очень большое количество экспериментальных результатов. Все они достоверны и получили максимально возможное обсуждение. Выводы и заключения обоснованы.

Диссертация хорошо оформлена. Все основные результаты, приведенные в диссертации, опубликованы в 27 статьях рецензируемых высокорейтинговых журналов, в двух патентах, также имеется авторское свидетельство на программу для ЭВМ для расчета функции DRT. Значительная часть результатов была представлена на разнообразных международных и российских конференциях для обсуждения научной общественностью.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и 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. Совокупность полученных экспериментальных результатов и разработанных теоретических положений можно квалифицировать как крупное научное достижение в области разработки твердооксидных электрохимических устройств, заключающееся в установлении природы скоростьопределяющих стадий электродных реакций и деградационных процессов, знание которых позволяет увеличить долговечность электродов и повысить рабочие характеристики топливных элементов.

Осинкин Денис Алексеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент Собянин Владимир Александрович,  
доктор химических наук, специальность 02.00.15 – кинетика и катализ,  
профессор, главный научный сотрудник лаборатории каталитических процессов в топливных элементах Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН, ИК СО РАН),  
Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д.5.  
Тел. (383)3309306  
e-mail: [sobyanin@catalysis.ru](mailto:sobyanin@catalysis.ru)

  
Собянин Владимир Александрович  
11.08.2020

Подпись Собянина В.А. заверяю  
Ученый секретарь ИК СО РАН  
д.х.н., проф. РАН



  
Козлов Денис Владимирович

печать