

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**на диссертационную работу Кораблёвой Галины Максимовны на тему «Изучение переноса заряда и протекания токогенерирующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».**

### **Актуальность темы**

Твердооксидные электрохимические устройства имеют серьезные перспективы при решении проблем создания новых экономичных и экологически чистых технологий производства и потребления электрической энергии, получения чистого водорода и т.д. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетики, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) могут занять широкий сегмент рынка источников электроэнергии благодаря своей эффективности, экологичности и вариативности в использовании различных видов топлива.

Высокая температура эксплуатации ТОТЭ традиционно является основной проблемой, приводящей к деградации элементов и конструкционных материалов устройства. Для снижения рабочей температуры необходима минимизация сопротивления электролита и электродов. Выявление лимитирующих стадий реакций, происходящих в ТОТЭ, при помощи электрохимических методов анализа является сложной задачей, так как зачастую невозможно разделить вклады различных процессов.

В связи с вышесказанным, диссертация Кораблёвой Галины Максимовны, посвященная изучению механизмов токогенерирующих реакций и внутренней конверсии на топливном электроде ТОТЭ с применением применения спектроскопии КРС, одновременным использованием электрохимических методов и проточного газового анализа, безусловно является актуальной.

### **Структура и содержание диссертации**

Диссертация Кораблёвой Г.М. включает введение, четыре главы, заключение, список литературы. Изложена на 189 страницах, содержит 106 рисунков, 13 таблиц и 191 цитируемый источник.

**Во введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, её новизна, практическая значимость, приводятся цели и задачи исследования, перечисляются основные положения, выносимые на защиту, а также список публикаций и докладов на конференциях.

**В Первой главе** представлен обзор литературы по теме представленной диссертационной работы. Приведена подробная классификация ТОТЭ, детально описан их принцип работы, электродные реакции и процессы конверсии топлива. Обоснована применимость спектроскопии КРС для исследования характеристик ТОТЭ

**Во Второй главе** диссертационной работы детально описываются экспериментальные методики, дизайн и особенности изготовления модельных образцов ТОТЭ, а также приводятся результаты их подробной аттестации.

**Третья глава** посвящена *in-situ* исследованиям внутреннего интерфейса анод|электролит на модельных образцах ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей геометрии при рабочих условиях с помощью комбинированной установки, сочетающей в себе метод КР-спектроскопии с электрохимическими методиками. Установлено, что перенапряжение, полученное путем расчётов данных КР- спектроскопии, с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным методами электрохимии. Показано, что с помощью метода КР-спектроскопии возможно выделить и проводить наблюдения только за поляризационным вкладом от кинетики протекания реакции в общее сопротивление топливного электрода. Установлено, что при протекании ионного тока анионы кислорода на трёхфазной границе Ni-GDC анода окисляют катионы до  $\text{Ce}^{4+}$ , при этом реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ, что соответствует механизму «oxygen spillover».

**Четвёртая глава** посвящена изучению внутренней конверсии оксигенатов и углеводородов в процессе работы ТОТЭ. Изучена углекислотная конверсия на полуэлементах и модельных ТОТЭ электролит- и анод- поддерживающей геометрии. Установлено, что увеличение толщины анода положительно влияет на генерацию синтез-газа в процессе углекислотной конверсии в сравнении с образцами с поддерживающей мембраной твёрдого электролита. Показано, что импрегнация топливных элементов диоксидом церия позволяет как улучшить показания выхода по синтез-газу, так и увеличить продолжительность генерации водорода.

В результате исследований паровой конверсии на образцах с несущим электролитом показано, что добавление метана к водород-азотной смеси ведёт к деградации характеристик топливного элемента, очевидно связанной с микроструктурными изменениями. С помощью спектроскопии КРС зафиксировано образование углеродных

отложенный не только на внешних поверхностях анода, но и на внутренней границе анод|электролит в виде инкапсулирующего углерода в процессе работы ТОТЭ в углеродсодержащих топливных смесях, что отвечает проведённым термодинамическим расчётам.

**В Заключении** диссертантом сформулированы основные выводы по работе.

### **Новизна результатов работы**

Среди наиболее важных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

Впервые проведены *in-situ* исследования переноса анионов кислорода и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni-GDC аноде ТОТЭ в зависимости от концентрации водорода в топливной смеси и от величины рабочего тока, текущего через ТОТЭ.

Впервые установлено, что перенапряжение на модельных ТОТЭ с поддерживающим электролитом, полученное путем расчётов данных КР- спектроскопии, с хорошей точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным электрохимическими методами.

При помощи метода спектроскопии КРС показано, что ионы кислорода подходят к трёхфазной границе Ni-GDC анода, а реакция с адсорбированными атомами водорода происходит на поверхности композитного анода, что соответствует механизму токогенерирующей реакции «oxygen spillover».

Впервые получены спектры КРС инкапсулирующего углерода с внутренней границы раздела анод|электролит. Показано, что углерод на границе анод|электролит осаждается в виде слабосвязанных островков разупорядоченного графита.

### **Практическая значимость работы**

В ходе проведения исследований продемонстрирована практическая возможность использования *in-situ* спектроскопии КРС в сочетании с электрохимическими методиками для выделения вклада от кинетики протекания реакции в поляризационном сопротивлении. Выявлены механизмы протекания токогенерирующей реакции, что позволяет провести оптимизацию поляризационного сопротивления топливного электрода ТОТЭ, что повысит общую энергоэффективность устройства. Показана техническая возможность продолжительной работы топливных элементов в режиме внутренней углекислотной конверсии метана.

Полученные в работе результаты представляют большой интерес для организаций и специалистов, работающих в области разработки и создания ТОТЭ.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Полученные научные результаты в достаточной степени обоснованы. Достоверность результатов подтверждается согласованностью полученных результатов с мировым опытом, а также публикацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах по тематике исследования. Материал в диссертации изложен ясно, последовательно. Автореферат полностью передаёт содержание Диссертации.

### **Апробация работы**

Результаты работы изложены в 4 публикациях, индексируемых системами цитирования Web of Science и Scopus, в том числе в высокорейтинговом журнале Solid State Ionics (квартиль Q2, IF=3,2), а также оформлены в виде патента на изобретение. Также результаты работы доложены на 16 российских и международных конференциях.

К диссертационной работе возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. Из описания методики проточного газового анализа непонятно, как регистрировалось содержание паров воды в газовых смесях. Какова погрешность в определении этого компонента?
2. Чем обусловлена разница в толщинах пленочного электролита, приведенных в абзацах 1-3 на стр. 68? Каким способом, помимо микрофотографий, контролировался этот параметр?
3. В разделе 2.2 в большом количестве приведены результаты экспериментов и их обсуждение. На мой взгляд, они более органично смотрелись бы в главах 3 и 4.
4. На стр. 89 говорится, что на образцах с электролит-поддерживающей конструкцией нанесен двухслойный анод. Из рисунка 2.20 и текста не понятно, чем отличаются эти слои?
5. Почему на рисунке 2.24 спектры КРС внутренней границы модельного ТОТЭ электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей конструкции приведены в разных частотных диапазонах?
6. Чем обусловлено отклонение от линейности зависимости анодного перенапряжения при высоких плотностях тока на рисунке 3.10?
7. Ряд рисунков оформлен не удачно, что затрудняет восприятие информации. На составных рисунках отсутствуют буквенные обозначения А, Б, В..., а вместо этого в подписях и тексте диссертации приводятся отсылки «справа», «сверху», «в левом верхнем

углу». На микрофотографиях шлифов поперечного сечения ТОГЭ для удобства восприятия можно было бы подписать назначение, состав и толщину слоев.

Тем не менее, указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают научной ценности работы. Диссертационная работа Кораблёвой Галины Максимовны «Изучение переноса заряда и протекания токогенерирующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света» является законченным научным исследованием и **полностью соответствует всем требованиям**, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук согласно «Положению о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор, Кораблёва Галина Максимовна, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

**Составитель отзыва:**

кандидат химических наук по специальности 02.00.04 Физическая химия, доцент кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет».

610000, Кировская область, г. Киров, ул. Московская, д. 36,  
тел.: +7 (8332) 64-79-13, e-mail: h2@vyatsu.ru

«17» июня 2024 г.

Кузьмин Антон Валериевич

Я, Кузьмин Антон Валериевич, даю своё согласие на обработку персональных данных

«17» июня 2024 г.

Кузьмин Антон Валериевич

СОБСТВЕННОРУЧНАЯ ПОДПИСЬ



А.В. Кузьмина ЗАВЕРЯЮ

Директор по образованию  
С.В. Исаев