

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТМ СО РАН

д.т.н. корр. РАН А.П. Немудрый



2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) на диссертационную работу

Кораблёвой Галины Максимовны

«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»

Диссертация Кораблёвой Галины Максимовны посвящена исследованию механизма токогенерирующей реакции окисления топлива, включая углеводородное, на аноде твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) электролит- и анод-поддерживающей конструкции при помощи комбинированной методики, включающей в себя спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), электрохимические методики (измерение вольт-амперных и мощностных характеристик, импедансную спектроскопию, хронопотенциометрию) и проточный газовый анализ продуктов реакции.

Исследование процесса переноса заряда на топливном электроде является важным этапом в изучении структуры сопротивления анода ТОТЭ. Более глубокое понимание протекающих процессов позволит провести направленную оптимизацию внутреннего сопротивления топливного электрода, что, в свою очередь, повысит энергетическую эффективность единичного мембранно-электродного блока, батареи и энергоустановки на базе ТОТЭ в целом. Однако использование различных структурных методик для исследования ТОТЭ, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА) и другие, сильно затруднено по причине высоких рабочих температур (выше 500 С, до 850 С), разделённых газовых пространств с наличием агрессивных сред и высоких плотностей токовой нагрузки (до 2-3 А/см²). При этом, например, традиционные электрохимические методики часто могут основываться на неоднозначных моделях. В связи со всем вышесказанным, КР-спектроскопия представляет особый интерес в области исследования ТОТЭ, так как является молекулярно-чувствительной, неинвазивной методикой, которая позволяет проводить исследования внутренних интерфейсов ТОТЭ в режиме реального времени. В связи с этим тема диссертационной работы является актуальной.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы из 191 наименования, изложена на 189 страницах, содержит 106 рисунков и 13 таблиц.

В главе Введение приводится обоснование актуальности темы данной диссертационной работы, диссертантом поставлены цели и задачи исследования, описаны научная и практическая значимость результатов, раскрывается новизна работы, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В Первой главе представлен обзор литературы по теме представленной диссертационной работы. В первом разделе данной главы обсуждаются объекты работы – твердооксидные топливные элементы, в частности описывается принцип работы ТОТЭ, приводится классификация ТОТЭ с

подробным описанием достоинств и недостатков каждого типа ТОТЭ. В разделе приводится краткое описание свойств материалов, используемых в ТОТЭ. Особое внимание уделяется описанию моделей реакции окисления топлива и внутренней конверсии на аноде ТОТЭ. Второй раздел литературного обзора посвящён описанию физических принципов спектроскопии комбинационного рассеяния света, приводятся примеры использования КР-спектроскопии для исследования характеристик материалов ТОТЭ, а также примеры изучения деградационных процессов анодов ТОТЭ.

Во Второй главе диссертационной работы представлены сведения об экспериментальных методиках и о процедуре создания модельных образцов ТОТЭ. В первом разделе данной главы приводится описание исследовательских методик, использованных в работе. Подробно описывается уникальная комбинированная установка для проведения одновременных спектроскопических и электрохимических исследований, а также изучения состава продуктов реакции методом проточного газоанализа. Особый интерес представляет второй раздел данной главы, в котором приводится описание процедуры создания модельных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции со специальной геометрией, включающей в себя прозрачную монокристаллическую или тонкоплёночную мембрану твёрдого электролита и катод особой формы. Такая геометрия позволяет проводить спектроскопические исследования в области внутренних интерфейсов анода ТОТЭ с сохранением возможности использования электрохимических методик.

В Третьей главе диссертационной работы автором приведены результаты исследований процессов переноса заряда на модельных образцах ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции с Ni-GDC анодом методом КР-спектроскопии и электрохимическими методиками (измерение вольт-амперных и мощностных характеристик, импедансная спектроскопия). В главе показана принципиальная возможность получения полезного сигнала

КРС с внутренней границы анод | электролит в условиях работы ТОТЭ. Путём расчётов данных КР-спектроскопии были получены значения анодного перенапряжения, возникающего в композитном аноде ТОТЭ двух конструкций. Сопоставление спектроскопических и электрохимических данных показало, что получаемые с помощью оптического метода значения сопротивлений для образцов с несущим электролитом соответствуют поляризационному сопротивлению топливного электрода, отвечающему кинетике протекания реакции. При этом в случае образцов с тонкоплёночным электролитом сопротивление, полученное с помощью КР-спектроскопии, отвечает общему поляризационному сопротивлению топливного электрода и полностью совпадает с электрохимическим сопротивлением. При помощи метода КР-спектроскопии установлено, что процесс переноса анионов кислорода происходит через трёхфазную границу композитного Ni-GDC анода ТОТЭ с одновременным окислением катионов Ce^{3+} до Ce^{4+} , что соответствует механизму окисления топлива на аноде ТОТЭ под названием «*oxygen spillover*».

В Четвёртой главе описывается исследование процессов деградации анодов ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции при проведении внутренней паровой и углекислотной конверсии метана. Показана возможность продолжительной работы (более 170 часов) ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции в процессе внутренней углекислотной конверсии метана с выходом по водороду до 17,8 %. В данной главе при помощи комбинированной установки, включающей в себя КР-спектроскопию, электрохимические методики (измерение вольт-амперных и мощностных характеристик, импедансную спектроскопию, хронопотенциометрию) и проточный газовый анализ, было проведено исследование условий осаждения углерода на никеле анода ТОТЭ. Показано, что при длительной работе в углеводородных смесях происходит осаждение углерода на никеле не только на поверхности, но и по всей толщине

топливного электрода, что ведёт к необратимой деградации топливного элемента.

В Заключении сформулированы основные выводы по работе. Главные результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, можно сформулировать следующим образом:

1. Показана возможность получать зависимость анодного перенапряжения от рабочих условий ТОТЭ путём анализа зависимости спектров КРС, полученных от Ni-GDC анода с внутренней границы анод|электролит.
2. Показана возможность при помощи метода КР-спектроскопии выделить и исследовать только поляризационный вклад от кинетики протекания реакции в общее сопротивление топливного электрода.
3. Установлено, что процесс переноса анионов кислорода происходит через трёхфазную границу композитного Ni-GDC анода ТОТЭ, при этом реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ, что соответствует механизму окисления топлива на аноде ТОТЭ под названием «*oxygen spillover*».
4. Показано, что работа ТОТЭ в углеводородных смесях ведёт к осаждению углерода на зёрна никеля не только на поверхности, но и по всей толщине топливного электрода. Впервые с помощью КР-спектроскопии было *in-situ* зафиксировано образование углеродных отложений на внутренней границе анод|электролит в виде инкапсулирующего углерода.

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, изложены в четырёх 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.

Представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Достоверность результатов, представленных в

диссертационной работе, подтверждается их воспроизводимостью на различных образцах и соответствием результатам, полученным другими исследователями и опубликованным в периодических изданиях.

К диссертационной работе есть следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 50 вместо "монокристаллическую" должно быть "моноклинную".
2. Непонятно предназначение "скрещенной щели" (с. 61, 64). С чем она "скрещена"? Зачем?
3. Полоса пропускания отрезающего светофильтра (>535 нм) указана недостаточно определённо (с. 64). Это слишком близко к длине волны возбуждения 532 нм. Обычно разница составляет порядка 100 нм. Неправильный выбор границы пропускания ведёт к появлению помехи. Требуется разъяснения.
4. Не понятны фразы: "из-за заселения колебательных уровней при повышении температуры спектр КРС, соответственно, претерпевает определенные «искажения»" (с. 95) и "сильное влияние на вид спектра КРС, получаемого при высоких температурах, оказывает заселённость колебательных уровней вблизи линии возбуждающего излучения" (с. 97). Требуется разъяснить.

Данные замечания не снижают общей высокой оценки 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 (в действующей редакции), 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».

Доклад по материалам диссертации был представлен на семинаре Лаборатории химии твердого тела ИХТТМ СО РАН, отзыв на диссертацию обсуждён и одобрен на заседании семинара лаборатории 25 апреля 2024 г.

Составитель отзыва:

Немудрый Александр Петрович, член-корреспондент РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, директор, заведующий лабораторией химии твердого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, nemudry@solid.nsc.ru.

«25» апреля 2024 г.

 А.П. Немудрый

Согласен на обработку персональных данных

«25» апреля 2024 г.

 А.П. Немудрый



Подпись Немудрого А.П. заверяю:

Учёный секретарь ИХТТМ СО РАН, д.х.н.

 Т.П. Шахтшнейдер

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук. 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, телефон +7(383)332-40-02.

Электронная почта: secretary@solid.nsc.ru, сайт: <http://www.solid.nsc.ru/>