

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.136.01 (Д002.100.02), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ИМЕНИ Ю.А. ОСИПЬЯНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК.

аттестационное дело №

решение диссертационного совета от 9 июля 2024 г. № 11

О присуждении Кораблёвой Галине Максимовне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Изучение переноса заряда и протекания токогенерирующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света» по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния, принята к защите 22 апреля 2024 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.1.136.01 (Д 002.100.02), созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2, приказ Минобрнауки от 17.10.2019 г. № 925/нк.

Соискатель Кораблёва Галина Максимовна, 27 декабря 1995 года рождения, в 2019 году окончила магистратуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) по направлению подготовки 28.04.04 – Наносистемы и наноматериалы. В 2019 году была зачислена в аспирантуру ИФТТ РАН по направлению подготовки 03.06.01 – Физика и астрономия. Справка о сдаче кандидатских экзаменов № 425 выдана ИФТТ РАН в 2024 г. С 2017 года работает младшим научным сотрудником в ИФТТ РАН. Диссертация выполнена в Лаборатории спектроскопии дефектных структур и в Лаборатории водородной энергетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Научный руководитель:

Бредихин Сергей Иванович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Лаборатории спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН.

Официальные оппоненты:

Укше Александр Евгеньевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Вятский государственный университет» (ВятГУ).

На диссертацию поступили только положительные отзывы. Официальные оппоненты высказали ряд замечаний и пожеланий, в основном касающихся терминологии, а также уточняющих вопросов по экспериментам. При этом оппоненты подчёркивают, что замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы. Оба оппонента заключили, что диссертационная работа Кораблёвой Галины Максимовны является законченным научным исследованием и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Кораблёва Галина Максимовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния».

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск, в своём **положительном заключении**, подписанном Немудрым Александром Петровичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором, заведующим лабораторией химического материаловедения ИХТТМ СО РАН, **указала**, что «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», «представленные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии», «достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается их воспроизводимостью на различных образцах и соответствием полученных результатов результатам, полученным другими исследователями и опубликованным в периодических изданиях». В отзыве указано, что «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», утверждённому 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».

Соискатель имеет 26 опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, базы цитирования Web of Science и Scopus, в том числе по теме диссертации опубликовано 4 работы в рецензируемых научных изданиях:

1. Raman spectra studies of inner “anode | electrolyte” interface on ESC and ASC SOFCs / G.M. Eliseeva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // ECS Transactions. – 2019. – Vol. 91. – P. 457 - 469.
2. In-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes / G.M. Eliseeva, I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov [et al.] // Chemical Problems. – 2020. – Vol.1 (18). – P. 9-19.
3. Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes» / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva [et al.] // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 344. – P. 115091.
4. Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their

Components / G.M. Korableva, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov [et al.] // ECS Transactions. – 2021. – Vol. 103 (1). – P. 1301-1317.

Также по результатам, представленным в диссертации, был оформлен **патент на полезную модель**: Патент № 189528, Российская Федерация, H01M 8/12 (2006.01), G01N 21/65 (2006.01). Мембранно-электродный блок ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом: №2019107244: заявл. 13.03.2019: опубл. 27.05.2019 / Бредихин С.И., Агарков Д.А., Бурмистров И.Н., Елисеева Г.М., Ионов И.В., Соловьев А.А.; заявитель ИФТТ. – 8 с.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем научных работах.

На автореферат диссертации поступило 5 **положительных отзывов**. В отзывах была отмечена актуальность диссертационной работы и высокая практическая и теоретическая значимость полученных результатов. Во всех отзывах отмечено, что диссертация удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации к кандидатским диссертациям.

Отзывы на автореферат дали:

Соловьёв Андрей Александрович (кандидат технических наук, зав. лабораторией прикладной электроники Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН). Отзыв об автореферате положительный, замечаний нет.

Лысков Николай Викторович (кандидат химических наук, заведующий отделом функциональных материалов для химических источников энергии Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН). Отзыв об автореферате положительный, имеется два вопроса. Первый вопрос: «каким колебательным процессам соответствуют составляющие, полученные при разложении спектра КРС, приведенного на рис. 1(д)?». Второй вопрос: «Какая эквивалентная схема была использована для обработки импедансных спектров, приведенных на рис. 5 (б) и 10 (б)? Проводили ли определение природы скорость-определяющих стадий анодной и катодной электрохимических реакций, отвечающих высоко-, средне- и низкочастотным составляющим приведенных спектров?».

Бадмаев Сухэ Дэмбрылович (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Отдела гетерогенного катализа Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»). Отзыв об автореферате положительный, имеется одно замечание: «в тексте автореферата упоминается «увеличение общего сопротивления топливного элемента» при длительной

работе в режиме углекислотной конверсии, однако автор не приводит вольтамперные характеристики или спектры импеданса модельных ТОТЭ, подтверждающих этот факт».

Сунцов Алексей Юрьевич (кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Ионики твёрдого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН). Отзыв об автореферате положительный, имеется одно замечание: «При анализе рисунка 15 автореферата возник вопрос: чем обусловлено уменьшение объема синтез-газа во времени при использовании электролит-поддерживающих ячеек, в то время как конфигурации с анодной поддержкой демонстрируют умеренный рост в интервале от 40 до 120 минут?».

Меркулов Олег Владимирович (кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий Лабораторией селективно проницаемой керамики и инжиниринга Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела УрО РАН). Отзыв об автореферате положительный, имеется три замечания: «в работе рассматриваются зависимости, полученные в изотермических условиях при 650–750 °С. На чем основывался выбор температурного диапазона в исследовании? Возможно ли применение КР-спектроскопии для изучения механизмов протекания токогенерирующих реакций в топливном электроде ТОТЭ при температурах от 900 до 1000 °С», «проводилось ли сопоставление концентраций твердой фазы углерода, рассчитанных при термодинамическом моделировании и достигнутых в ходе экспериментов по внутренней конверсии оксигенатов и углеводородов в процессе работы ТОТЭ?», «в списке цитируемой литературы не соблюдены нижние индексы при написании химических формул».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты и сотрудники ведущей организации являются признанными специалистами в области электрохимии и исследования твердооксидных топливных элементов.

Укше Александр Евгеньевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем ФИЦ ПХФ и МХ РАН, является ведущим специалистом в области электрохимии, топливных элементов. Автор более 60 научных работ.

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических производств ВятГУ, является ведущим специалистом в области создания и исследования материалов и стеклогерметиков для ТОТЭ. Автор более 80 научных работ.

Сотрудники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии Наук (ИХТТМ СО РАН) являются общепризнанными лидерами в области химического материаловедения, проводят фундаментальные и прикладные исследования материалов для применения в различных высокотемпературных электрохимических устройствах, включая твердооксидные топливные элементы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований была предложена методика определения величины анодного перенапряжения из анализа спектров КРС, полученных с внутренней границы анод|электролит во время работы ТОТЭ. В процессе выполнения диссертационной работы была разработана конструкция мембранно-электродного блока ТОТЭ для оптических исследований с тонкопленочным электролитом (Пат. RU189 528U1).

К наиболее существенным научным результатам диссертации следует отнести следующие положения.

а. Показана возможность определять величину анодного перенапряжения из анализа зависимости спектров КРС, полученных от Ni-GDC анода с внутренней границы анод|электролит, от рабочих условий ТОТЭ. При помощи предельного случая уравнения Батлера-Фольмера (при малых плотностях тока) был произведён расчёт сопротивления из зависимости перенапряжение-токовая нагрузка, полученной из данных КР-спектроскопии.

б. Показано, что получаемые с помощью оптического метода значения сопротивлений для образцов с несущим электролитом соответствуют поляризационному сопротивлению топливного электрода, отвечающему кинетике протекания реакции. Показано, что с помощью метода КР-спектроскопии возможно выделить и проводить дальнейшие наблюдения только за поляризационным вкладом от кинетики протекания реакции в общее сопротивление топливного электрода. При этом в случае образцов с анод-поддерживающей конструкцией сопротивление, рассчитанное из данных КР-спектроскопии, отвечает общему поляризационному сопротивлению топливного электрода.

в. Установлено, что при протекании ионного тока анионы кислорода на трёхфазной границе Ni-GDC анода окисляют катионы Ce^{3+} до Ce^{4+} , при этом реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ. Такое поведение отвечает механизму окисления топлива на аноде ТОТЭ под названием «oxygen spillover».

г. Впервые с помощью КР-спектроскопии in-situ было зафиксировано образование углеродных отложений 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.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что определён механизм токогенерирующей реакции, так называемый «oxygen spillover», при котором реакция окисления топлива происходит на двухфазной границе внутри анода ТОТЭ. Представления о протекании токогенерирующих реакций в топливном электроде, полученные в данной работе, позволят провести направленную оптимизацию внутреннего сопротивления мембранно-электродного блока, что позволит повысить энергоэффективность ТОТЭ в целом. Использование комбинированной методики позволило впервые in-situ зафиксировать осаждение углерода на внутренней границе анод|электролит.

Практическая значимость работы обусловлена созданием комбинированной методики, сочетающей in-situ КР-спектроскопию с электрохимическими методиками и проточным газоанализом, позволяющей выделить и напрямую измерять вклад от кинетики протекания реакции в поляризационное сопротивление ТОТЭ в процессе работы. Представлены результаты ресурсных испытаний топливных элементов в режиме внутренней углекислотной конверсии метана. Показано, что внесение методом инфильтрации в состав топливного электрода наночастиц диоксида церия позволяет увеличить содержание водорода в продуктах реакции, увеличить продолжительность работы топливного элемента в режиме внутренней конверсии метана и подавить образование углеродных отложений на поверхности зёрен никеля.

Достоверность представляемых результатов обеспечивается использованием эффективных экспериментальных методик, которые широко применяются для изучения изготавливаемых объектов. Полученные результаты согласуются с результатами других исследовательских групп. Представленные результаты прошли надёжную внешнюю проверку, поскольку были опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, а также в международные базы цитирования Web of Science и Scopus. В процессе проведения исследований результаты многократно докладывались на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в отработке технологии изготовления модельных образцов с несущим монокристаллическим электролитом и несущим анодом для проведения оптических исследований, в создании и апробации методики получения и обработки высокотемпературных спектров КРС. Соискатель лично занимался проведением исследований методом КР-спектроскопии, электрохимических измерений, исследованием состава выходящих газов методом проточного газового анализа. Лично автором были произведены все численные расчёты и теоретические термодинамические

расчёты. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором либо при его непосредственном участии. Соискатель подготовил и опубликовал 4 статьи по теме диссертационной работы в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, а также представил результаты работы на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационный совет заключает, что диссертация Кораблёвой Г.М. является самостоятельной завершённой научно-квалификационной работой. Работа Кораблёвой Г.М. полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней Постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.

На заседании 9 июля 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Кораблёвой Г.М. ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 22 доктора наук, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» 22, «против» 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного
совета чл.-корр. РАН



Левченко Александр Алексеевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Гаврилов Сергей Сергеевич

10 июля 2024 г.