

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХТТМ СО РАН

чл.-корр. РАН А.П. Немудрый



«10» ноября 2022 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 **Агарковой Екатерины Алексеевны** «Многослойные Ni-керметные аноды с тонкопленочными электролитами для высокоэффективных твердооксидных топливных элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация Агарковой Екатерины Алексеевны посвящена изучению влияния микроструктуры токосъемных и функциональных слоев на электрохимические и механические характеристики двухслойных анодных подложек для планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) второго поколения (с поддерживающей анодной подложкой).

Исследования и разработки в области ТОТЭ второго поколения вызывают большой интерес и, безусловно, являются крайне актуальными, поскольку уровень развития данной технологии в России существенно отстает от уровня развития технологии в промышленно развитых странах, несмотря на постоянно возрастающий интерес к ТОТЭ и большое количество работ, направленных на их исследования и разработки.

В электролит-поддерживающих ТОТЭ большая часть омических потерь происходит в мембране твердого электролита, переход к ТОТЭ второго

поколения с применением тонкопленочного электролита приводит к существенному уменьшению общего сопротивления элемента, что сопровождается повышением величины удельной мощности, понижением рабочей температуры и, как следствие, замедляет деградацию. Следует также отметить, что помимо очевидных преимуществ, перечисленных выше, переход к ТОТЭ второго поколения влечет за собой ряд существенных проблем: необходимо сформировать несущий механически прочный анод с достаточной открытой пористостью, сохранив его электронную и анионную проводимость; при снижении толщины слоя электролита становится сложнее выполнить требование к его газоплотности, что влечет за собой ужесточение требований к качеству слоя, а также ограничивает выбор методов его изготовления.

В диссертационной работе Екатерины Алексеевны Агарковой разрабатывалась технология изготовления двухслойных анодных подложек для планарных ТОТЭ второго поколения и изучались их характеристики. Изготавливались ТОТЭ на основе двухслойных анодных подложек с двухслойным тонкопленочным электролитом и композиционным катодом. Изучались электрохимические характеристики единичных ТОТЭ второго поколения.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 101 наименования, изложена на 127 страницах, содержит 43 рисунка и 5 таблиц.

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

В Первой главе представлен обзор литературы по теме представленной диссертационной работы. В первом разделе данной главы рассмотрен принцип работы ТОТЭ, во втором разделе приводится классификация ТОТЭ по типу конструкции и геометрии, а также указаны преимущества и недостатки

каждого типа. Третий раздел Первой главы полностью посвящен методам формирования функциональных слоев единичных ТОТЭ планарной геометрии, используемых в представленной диссертационной работе.

Во Второй главе диссертационной работы представлены сведения по экспериментальным процедурам, использованных в работе. В первом разделе Второй главы описаны используемые методики измерений и методики изготовления образцов. В данном разделе приведено описание методик, позволяющих исследовать спекаемость композитных материалов, механические характеристики анодных подложек ТОТЭ, микроструктуру и электрохимические характеристики единичных ТОТЭ. Также в первом разделе приводится обоснование использования композита с составом NiO/8YSZ для изготовления несущей анодной подложки. Во втором разделе Второй главы диссертации описана методика изучения электрохимических характеристики единичных ТОТЭ.

В Третьей главе диссертационной работы приведены основные полученные результаты. Первый раздел Третьей главы посвящен разработке технологии изготовления планарных двухслойных анодных подложек методом литья на движущуюся ленту. Следует отдельно отметить, что данная работа проводилась совместно с АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) с использованием заводской линии литья на движущуюся ленту производства КЕКО. Данный факт крайне положительно влияет на вероятность дальнейшего внедрения полученных в диссертационной работе результатов. Диссертантом было установлено, что исходный гранулометрический состав композитного материала оказывает сильное влияние на механические характеристики полученных подложек. Равномерность размера зерен электронного и анионного проводников в композите не позволяет образоваться каркасу структуры из зерен 8YSZ. Выдвинуто предположение, что в рабочих условиях ТОТЭ оксид никеля NiO восстанавливается до металлического Ni с объемным эффектом около 42 %, данный процесс влечет за собой потерю механической стабильности анодной подложки.

В диссертационной работе предложено использование соли никеля в качестве прекурсора для получения композитного материала NiO/8YSZ. Указано, что данный подход позволяет получить композит, состоящий из крупных (относительно зерен NiO) зерен диоксида циркония и мелкодисперсного оксида никеля, равномерно распределенного по всему объему. Следует отдельно отметить, что на основе разработанной технологии был создан Патент на изобретение «Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента».

Второй раздел Третьей главы посвящен изготовлению тонкопленочного 8YSZ/GDC электролита на двухслойной анодной подложке методом магнетронного напыления. Третий раздел посвящен изготовлению катодного электрода на поверхности тонкопленочного электролита. Четвертый раздел Третьей главы посвящен аттестации электрохимических характеристик ТОТЭ, изготовленных на основе анодных подложек, разработанных в данной работе. Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с двухслойным LSCF-LSCF/GDC катодом во всем температурном диапазоне находятся в интервале значений, в разы превышающем мощностные характеристик электролит-поддерживающих элементов. Также следует отдельно отметить, что характеристики элементов, полученных в данной работе, не уступают характеристикам, получаемым другими исследователями: при температурах 750 и 700 °С плотность снимаемой мощности изучаемых элементов в рабочей точке при напряжении на элементе при 0,7 В составила 1 и 0,8 Вт/см².

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

1. Экспериментально показана взаимосвязь микроструктуры токосъемного слоя с механическими характеристиками двухслойных анодных подложек. Показано, что для получения механически прочных двухслойных анодных подложек в токосъемном слое каркас керамической структуры

должен быть сформирован достаточно крупными зернами электролита, при этом зерна электронного проводника (никеля) должны быть на порядок меньше по размеру и преимущественно занимать свободный объем внутри каркаса из зерен анионного проводника.

2. Дополнительная пористость в структуре токосъемного слоя создана с использованием порообразователя. Наличие в токосъемном слое открытой пористости не ухудшило механическую прочность анодных подложек.

3. Исследованы электрохимические характеристики модельных образцов единичных ТОТЭ второго поколения, созданных на основе механически стабильных двухслойных анодных подложек, с нанесенным газоплотным двухслойным электролитом состава 8YSZ/GDC, изготовленным методом магнетронного напыления, и катодом состава LSCF/GDC-LSCF, изготовленным методом трафаретной печати. ТОТЭ второго поколения демонстрируют высокие мощностные характеристики – при 700 °С при напряжении 0,7 В плотность мощности составила 0,8 Вт/см².

4. Разработана и запатентована технология изготовления двухслойных анодных подложек для планарных ТОТЭ второго поколения размером 100x100 мм на промышленном оборудовании компании АО «НЭВЗ–Керамикс».

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, изложены в трех публикациях, в том числе в высокорейтинговом журнале Materials Letters (квартиль Q1), индексируемом системами цитирования Web of Science, Scopus, 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 полученных результатов результатам, полученным другими исследователями, опубликованными в периодических изданиях.

К диссертационной работе есть следующие вопросы и замечания:

1. Как известно, сера снижает каталитическую активность металлического никеля при окислении топлива, почему в работе был выбран сульфат никеля? Не может ли он частично отравлять никель?
2. Не проявляется ли «эффект памяти» - деформация листов при спекании, деформированных при намотке на вал в процессе литья на движущуюся ленту.
3. Стр. 97. Влияет ли способ спекания катода LSC (in situ спекание в процессе съемок и стандартное спекание) на мощностные характеристики ТОТЭ? Рекомендован ли in situ способ спекания в технологическом цикле или он выбран лишь для лабораторных исследований с целью сохранения механической прочности ТОТЭ1?
4. Стр. 110. Итоговое сравнение мощностных характеристик ТОТЭ1 и ТОТЭ2 с ТОТЭ на основе коммерческой подложки. Насколько существенно данное различие в пользу ТОТЭ1 и ТОТЭ2? Подкреплено ли данное заявление статистикой?
5. В работе есть ряд неудачных выражений и опечаток, например, на стр. 47, 51-53, 62 диссертации и на стр. 18 и 22 автореферата.

Данные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Диссертационная работа Агарковой Екатерины Алексеевны «Многослойные Ni-керметные аноды с тонкопленочными электролитами для высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» является законченным научным исследованием и полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук согласно «Положению о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а её автор, Агаркова Екатерина Алексеевна, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических 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 обсужден и одобрен заседанием семинара лаборатории 10 ноября 2022 г.

Составитель отзыва:

Немудрый Александр Петрович, член-корреспондент РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, директор, заведующий лабораторией химического материаловедения 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.

«16» ноября 2022 г.  Немудрый А.П.

Согласен на обработку персональных данных
«16» ноября 2022 г.  Немудрый А.П.

Подпись Немудрого А.П. заверяю:
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН, д.х.н.  Шахтшнейдер Т.П.



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/>