

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ерилина Ивана Сергеевича

на тему

ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АЭРОЗОЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ В ВАКУУМЕ,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния»

Актуальность темы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективным видом преобразователей химической энергии вещества в электрическую энергию. Это обусловлено их высокой эффективностью, а также возможностью использования углеводородов в качестве топлива. Тема исследования новых технологических направлений изготовления ТОТЭ безусловно является актуальной, особенно в контексте создания металл-поддерживаемых ТОТЭ, основной причиной низкого распространения которых является отсутствие оптимальных технологий изготовления функционального анода. Данная диссертационная работа вносит научный вклад не только в развитие методик изготовления ТОТЭ, но и материаловедения в этом направлении в целом.

Структура и содержание диссертации

Диссертация Ерилина И.С. включает введение, четыре главы, заключение, список литературы. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, которые включают 86 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 99 наименований.

Во Введении обосновывается актуальность работы, формулируется основная цель работы, приводится ряд решенных задач, обосновывается новизна работы и ее практическая значимость, описывается личный вклад автора, приводятся основные положения, выносимые на защиту, а также список публикаций и докладов на конференциях.

В Первой главе выполнен обзор литературы. Приводится сопоставление эффективности электрохимических генераторов энергии с тепловыми машинами,

обосновывается выбор ТОТЭ в качестве объекта исследования. Рассматриваются принцип работы и типы последних. Выполнен детальный обзор существующих методов изготовления функциональных слоев ТОТЭ, рассмотрен принцип их работы, приведены преимущества и недостатки различных подходов в изготовлении. Особое внимание уделено принципу работы метода аэрозольного осаждения в вакууме (AD). Систематизирована информация об основных проводимых в мире работах по изготовлению функциональных слоев для ТОТЭ этим методом.

Во второй главе описываются материалы, методики изготовления и исследования образцов. Приводятся изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), использованных для изготовления функциональных слоев порошков. Подробно описываются процедуры изготовления анода, мембраны, катодного слоя, как для анод-поддерживаемых, так и для металл-поддерживаемых ТОТЭ. Приведено описание и параметры установки для AD, созданной в рамках представляемой работы. В работе использованы следующие основные методы исследований: сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, а также электрохимические измерения, включающие снятие вольтамперных характеристик (ВАХ) и регистрацию спектров электрохимического импеданса.

Третья глава посвящена анод-поддерживаемым ТОТЭ и изготовлению с помощью метода AD основной их части – тонкопленочной мембраны электролита. В данной главе подробно описывается влияние условий изготовления мембраны методом AD на ее свойства. Следует отметить достаточно низкие температуры спекания мембраны 8YSZ, осажденной методом AD. Согласно СЭМ изображениям сечения мембраны, уже при 1200 °С она становится газоплотной. В дальнейшем это было подтверждено высокими значениями напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) анод-поддерживаемого ТОТЭ, составившими 1.05 – 1.1 В в диапазоне температур 650 – 850 °С. Анализ годографов импеданса показывает, что омическая часть, в основном ассоциируемая с потерями на транспорт ионов кислорода через электролитную мембрану, составляет не более 0.15 и 0.28 Ом·см² при температурах работы ТОТЭ 850 и 650 °С, соответственно, что демонстрирует высокое качество изготовленных мембран.

Четвертая глава посвящена металл-поддерживаемым ТОТЭ и изготовлению с помощью метода AD функционального слоя анода. В работе было показано, что для

достижения консолидированной структуры Ni/GDC функционального анода с размером пор порядка сотни нанометров, сформированного методом AD, достаточно обжига при температурах 900 – 1000 °С в условиях вакуумной или нейтральной атмосферы. Низкие температуры консолидации функционального анода объясняются высокой плотностью осажденного слоя, а также субмикронным размером частиц. Показано, что свойства функционального анода после осаждения методом AD, позволяют без каких либо подготовительных действий использовать метод магнетронного напыления для изготовления газоплотной мембраны электролита. Измерения ВАХ образца металл-поддерживаемого ТОТЭ диаметром 23 мм продемонстрировали низкие показатели НРЦ, что частично объясняется наличием существенной дырочной проводимости материала мембраны GDC, тем не менее, слабая зависимость НРЦ от температуры является нетипичной, данный факт был объяснен автором исходной нестехиометричностью по кислороду изготовленной методом магнетронного напыления электролитной мембраны. Предполагаемая проблема нестехиометричности электролитной мембраны была решена путем подъема максимальной температуры выдержки ТОТЭ в разделенных газовых пространствах до 1000 °С, что позволило поднять значения НРЦ до значений 0.82 В при 550 °С, что согласуется с литературными данными для GDC электролита. При рассмотрении годографов импеданса были отмечены повышенные, относительно ожидаемых значений, величины омических потерь. Основываясь на изменениях в поведении годографов импеданса при различных составах газовых сред, а также на сопоставлении с литературными данными значений энергии активации омических потерь, данное явление удалось описать с помощью двух предположений. Во-первых, это частичное блокирование субмикронной пористости анода, вызванное высокой концентрацией паров воды и относительно низкой пористостью. Во-вторых, это недостаточная электронная проводимость анода, вызванная диффузией никеля в металлическую подложку или его агломерацией. Завершается глава демонстрацией электрохимических характеристик сборки из двух мембранно-электродных блоков металл-поддерживаемых ТОТЭ. Впечатляющим является факт изготовления сборки ТОТЭ без каких-либо промежуточных высокотемпературных обработок. Консолидация анода и выравнивание стехиометрии электролитной мембраны было осуществлено в процессе запуска сборки в испытания при температуре 950 °С, что в первую очередь связано с возможностью осаждения электролитной мембраны методом магнетронного

напыления на анод сразу после осаждения методом АД. Не смотря на относительно низкие значения НРЦ, связанные в первую очередь с высокой дырочной проводимостью тонкой мембраны GDC, показатели удельной мощности достигают существенных для практических применений значений 0.2 Вт/см^2 при $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, очевиден потенциал для дальнейшего существенного увеличения показателей мощности, путем повышения НРЦ. Исследование годографов импеданса показали, что значения омических сопротивлений для сборки ниже, чем для единичных образцов диаметром 23 мм, что может быть связано с покрытием металлической подложки никелем в процессе изготовления ТОТЭ.

В Заключение сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Новизна работы

В работе впервые были исследованы свойства функционального анода металл-поддерживаемых ТОТЭ, изготовленного методом АД. Кроме того, впервые была продемонстрирована возможность изготовления методом АД двухслойных электролитных мембран 8YSZ + GDC с требуемыми для применения в анод-поддерживаемых ТОТЭ характеристиками.

Практическая значимость работы

Демонстрация возможности изготовления функционального анода металл-поддерживаемых ТОТЭ с типичным размером структуры в несколько сотен нанометров из порошка композита без использования связующих материалов является крайне важным результатом с точки зрения технологичности процесса изготовления ТОТЭ и качества конечного продукта, что и было продемонстрировано в данной работе путем изготовления малоразмерной сборки металл-поддерживаемых ТОТЭ с единственным высокотемпературным обжигом при $950 \text{ }^\circ\text{C}$ в процессе запуска сборки в работу.

Апробация работы

Результаты работы были опубликованы в 3 статьях, входящих в Перечень ВАК РФ, а также доложены на 7 российских и международных конференциях.

По представленной диссертационной работе возникли следующие замечания и вопросы:

1. Почему при анализе спектров импеданса приводятся частотные зависимости именно для мнимой части импеданса?

2. Почему в третьем положении, выносимом на защиту, такое внимание уделяется тому, что созданная установка имеет производительность 600 л/с при 100 Па? Не совсем ясна значимость данных параметров.

3. Рис. 1.3 возможно стоило разделить на два более детализованных, один со схемой установки для нанесения пленок, а второй с иллюстрацией принципа формирования пленок.

4. В центральной части обзора литературы не совсем уместно приводить какие-либо рассуждения и выводы формул, если данные изыскания принадлежат автору диссертации (страницы 27-28 первой главы). Данную часть следовало представить в другой главе диссертации, и быть может, более развернуто, что только усилило бы теоретический вклад работы.

5. В качестве одного из основных методов исследований приведено измерение спектров импеданса, тем не менее их обработка ограничена лишь выделением омической составляющей. Почему не проводился подробный анализ спектров импеданса с применением методов эквивалентных схем или иным методом?

6. Для объяснения низких значений НРЦ исследованного металл-поддерживаемого ТОТЭ выдвигаются две гипотезы, одна из которых связана с наличием заметной электронной проводимости у электролитной мембраны. Для ее подтверждения были бы полезны прямые измерения электронной проводимости электролитических мембран.

7. Вольтамперные характеристики, представленные на рисунке 4.25, и годографы импеданса, рисунка 4.26, выглядят не совсем согласованными, так как при минимальном импедансе ТОТЭ при температуре 700 °С значения удельной мощности оказались наименьшими. Чем можно объяснить данное явление?

Тем не менее, указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают научной ценности данной работы. Диссертационная работа Ерилина Ивана Сергеевича «Формирование функциональных слоев твердооксидных топливных элементов методом аэрозольного осаждения в вакууме» 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 ее автор,

Ерилин Иван Сергеевич, заслуживает присуждение ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия, научный сотрудник лаборатории твердотельных электрохимических систем Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук.

Астафьев Евгений Андреевич

« 20 » октября 2023 г.

Я, Астафьев Евгений Андреевич, даю своё согласие на обработку персональных данных

Астафьев Евгений Андреевич

« 20 » октября 2023 г.

Контактные данные:

тел.: +7(49652) 2-16-57, e-mail: tdsipch@list.ru

Адрес места работы:

142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1, ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Подпись д.х.н. Астафьева Е.А. удостоверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н.



Психа Б. Л.