

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Ерилина Ивана Сергеевича «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 одними из наиболее перспективных генераторов электрической энергии в настоящее время. Процесс преобразования химической энергии топлива в электричество при использовании ТОТЭ не включает в себя промежуточный этап преобразования в тепловую энергию, в отличие от генераторов на базе тепловых машин, что обеспечивает значительно бóльшие значения коэффициента полезного действия (КПД). Кроме того, повышенные рабочие температуры ТОТЭ, достигающие 900 °С способствуют быстрому протеканию электрохимических реакций, а также открывают возможность прямого использования природных углеводородов в качестве топлива и не требуют включения в состав устройств дорогостоящих катализаторов на основе драгоценных металлов. В тоже время относительно высокая стоимость и быстрая деградация компонентов ТОТЭ в условиях высоких температур делают их использование в качестве электрогенераторов общего назначения не рентабельными. Одним из эффективных приемов, используемых для полного или частичного подавления деградационных процессов, протекающих в режиме работы ТОТЭ, представляется уменьшение рабочих температур. При этом скорость реакций электрохимического окисления топлива и проводимость ионных проводников остаются на приемлемом уровне, процессы деградации замедляются либо не проявляются вовсе, а стоимость конструкции и эксплуатации батарей и энергоустановок ТОТЭ существенно снижается. Обзор современной литературы показывает, что оптимальные температуры, в полной мере удовлетворяющие описываемым условиям находятся в интервале 500 –

750 °С, в зависимости от используемых материалов, а также типа используемого топлива. Переход на пониженные температуры работы ТОТЭ напрямую связан со снижением толщины и, соответственно, сопротивления функциональных слоев ТОТЭ, а также открывает возможность для использования в качестве несущей основы пористого металла, обладающего значительно лучшими механическими характеристиками по сравнению с пористой керамикой. Использование ТОТЭ нового формата определяет ряд технологических задач по созданию многослойной конфигурации, успешное решение которых в конечном итоге позволит получить воспроизводимую методику для конструкции надежных и эффективно работающих блоков ТОТЭ.

Диссертация Ерилина И.С. посвящена исследованию применения метода аэрозольного осаждения в вакууме, обладающего потенциалом изготавливать как пористые, так и плотные тонкие (менее 10 мкм) слои сложных оксидных систем с высокой производительностью, в приложениях изготовления тонких мембран электролита для анод-поддерживаемых ТОТЭ, а также функционального слоя анода для металл-поддерживаемых ТОТЭ. По этим причинам **тема диссертационной работа Ерилина И.С. является актуальной** и представляет большой научный и практический интерес для дальнейших исследований в области ТОТЭ.

### **Структура и содержание диссертации**

Диссертация Ерилина И.С. включает введение, четыре главы, заключение, список литературы. Изложена на 158 страницах, содержит 86 рисунков, 9 таблиц, 99 цитируемых источников.

**Во введении** обосновывается актуальность работы, ее новизна, практическая значимость, описывается личный вклад автора в работу, приводится цель работы, ряд решенных задач, положения, выносимые на защиту, а также список публикаций в журналах ВАК и список докладов на конференциях.

**Первая глава** посвящена обзору литературы и включает информацию о принципе работы, типах, методах изготовления ТОТЭ. В главе приведен подробный обзор проведенных исследований в области изготовления ТОТЭ методом аэрозольного осаждения в вакууме, а также обозначены принципиальные отличия данного метода от других технологий изготовления слоев из порошка.

**Вторая глава** посвящена описанию используемых материалов, методик изготовления и исследования образцов. Содержание данной части диссертации составлено на высоком научном уровне, четко и понятно изложено, описание примененных сборок и устройств сопровождается соответствующими изображениями на каждом этапе изготовления.

**Третья глава** посвящена результатам исследования процесса изготовления, а также микроструктуры и электрохимических характеристик тонкой мембраны электролита, сформированной методом аэрозольного осаждения в вакууме с последующим обжигом. В главе приводится качественное объяснение зависимости микроструктуры осажденных слоев от свойств исходного порошка, а также количественные показатели подобранных параметров осаждения и свойств подходящего порошка. Основным и принципиальным результатом являются значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) выше 1 В в диапазоне исследованных температур 650 – 850 °С для анод-поддерживаемых ТОТЭ с однослойной  $(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$  (8YSZ) толщиной 5 мкм и двухслойной 8YSZ,  $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$  (GDC) толщиной 3 мкм мембранами, обожженными при температурах 1300 °С и 1200 °С, соответственно. Данные значения НРЦ свидетельствуют о высоких показателях газоплотности мембран, нанесенных методом АД, а также низких значениях электронной проводимости. Значения омического сопротивления мембран не превышают  $0,15 \text{ Ом} \times \text{см}^2$  при 750 °С, что свидетельствует о высокой проводимости изготовленных мембран и хорошей адгезии с электродами.

**Четвертая глава** посвящена исследованию процесса осаждения и свойств функционального анода металл-поддерживаемых ТОТЭ в частности, а также особенностей изготовленных ТОТЭ в целом. В разделе приводятся результаты исследования зависимости микроструктуры функционального анода от морфологии исходного порошка, параметров осаждения и обжига, а также основные результаты исследования электрохимических характеристик изготовленных ТОТЭ. Наиболее важным результатом данной главы является изготовление и исследование сборки из двух металл-поддерживаемых ТОТЭ размером 20×20 мм с единственным *in-situ* обжигом анода, электролита и катода в процессе запуска сборки в работу при температуре 950 °С и с обеспечением электрического контакта по аноду, а также герметизацией газовых пространств с помощью лазерной сварки. Возможность спекания анода при температуре 950 °С является принципиально важным результатом, так как данная температура попадает в диапазон оптимальных температур спекания традиционных катодных материалов и тем самым позволяет избежать распространённой проблемы несоответствия требуемых температур спекания анода и катода ТОТЭ. Кроме того, умеренные температуры *in-situ* обжига позволяют минимизировать риск существенного окисления несущей металлической подложки. Несмотря на использование в качестве мембраны однослойного электролита GDC, обладающего высокими показателями дырочной проводимости в восстановительной атмосфере, удельная мощность сборки при температуре 600 °С достигает 200 мВт/см<sup>2</sup>, что является достойным показателем, а также указывает на высокий потенциал дальнейшего увеличения мощности при условии достижения показателей напряжения разомкнутой цепи выше 1 В. Постоянство значений НРЦ сборки после термических циклирований со скоростью 500 °С/час подтверждают оправданность использования пористой металлической подложки в качестве несущего механические нагрузки слоя, а также свидетельствует о высоком качестве интерфейса анод/электролит.

**В заключении** приводятся основные результаты диссертационной работы. Выводы изложены последовательно и не противоречат результатам диссертационного исследования.

### **Новизна работы**

По всей видимости, в данной работе впервые были подобраны подходящие параметры осаждения тонкой мембраны электролита (менее 10 мкм) для анод-поддерживаемых ТОТЭ, а также функционального анода для металл-поддерживаемых ТОТЭ методом аэрозольного осаждения в вакууме. Кроме того, впервые были исследованы электрохимические характеристики ТОТЭ с указанными слоями.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Достоверность результатов подтверждается согласованностью полученных результатов с мировым опытом, а также публикацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах по тематике исследования.

### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы обусловлена необходимостью развития технологий изготовления низкотемпературных и среднетемпературных ТОТЭ с высокой мощностью и стабильностью основных функциональных характеристик. Важно, что результаты исследования могут быть интегрированы в существующие производства компонентов ТОТЭ, легко масштабируемы и воспроизводимы.

### **Апробация работы**

Результаты работы опубликованы в 3 статьях в высокорейтинговых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, а также были представлены в виде семи докладов на всероссийских и международных тематических конференциях.

При прочтении диссертационной работы Ерилина И.С., возникли следующие **замечания**:

1) По какому принципу выбирали размер мелющих шаров при разработке мембранного материала? В частности наблюдается разница в условиях помола между порошками 4 и 8 (стр. 36);

2) Одним из ограничений выбора кобальтита в качестве катодного материала без использования буферного слоя является химическое взаимодействие с подложкой YSZ, что приводит к образованию блокирующего слоя цирконата стронция. В тоже время при использовании стронцийсодержащего LSM в качестве катодного слоя подобное взаимодействие с YSZ исключается?

3) Почему в конфигурации с несущим металлом выбран иной способ нанесения электролита, тем более что методика нанесения материала мембранного слоя методом AD на несущий анод была отработана в предыдущей главе?

4) В работе указывается на недостатки кобальтита LSC, в частности высокий КТР несопоставимый с КТР двухслойного электролита. Известно, что значительное температурное расширение кобальтита можно эффективно подавить путем частичного разбавления LSC цериевым электролитом, обеспечив приемлемый интерфейс без существенных потерь в электрохимической активности катодного материала. Проводились ли испытания с использованием композиционных катодных материалов на основе LSC? Тем более это было реализовано в рамках настоящей работы при разработке конфигурации ТОТЭ с несущим анодом на ячейках большей площади, с использованием двухслойного катода LSCF+GDC/LSCF;

5) На стр. 92-93 диссертант приводится утверждение о том, что «при снижении рабочей температуры ниже 750 °С наблюдалось резкое увеличение омического сопротивления ячейки, данное обстоятельство, вероятно, связано с сильным несовпадением КТР для LSC катода и двухслойного 8YSZ+GDC электролита» Кажется несовпадение КТР между такими слоями должно проявляться наоборот при более высоких температурах?

Также следует отметить некоторые **неточности** в тексте диссертации:

- «удельная электропроводность материала металлической подложки  $120 \text{ мкОм} \times \text{см}$ » (стр. 43);
- подробности нанесения катодного слоя манганита в конфигурации с несущим анодом приведены в разделе 2.2.1, хотя при обсуждении результатов (стр. 87) следует отсылка к разделу 2.1.3;
- «омические потери металлподдерживаемого ТОТЭ с LSC электролитом» (стр. 139).

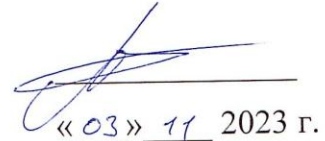
Кроме того, работа содержит ряд незначительных опечаток, которые никак не искажают суть изложения и не влияют на результаты диссертационного исследования.

Тем не менее, указанные замечания нисколько не снижают научной ценности и общей высокой оценки 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:

кандидат химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,  
заведующий лабораторией ионики твердого тела Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского  
отделения Российской академии наук

**Сунцов Алексей Юрьевич**

  
«03» 11 2023 г.

Я, Сунцов Алексей Юрьевич, даю своё согласие на обработку персональных  
данных

**Сунцов Алексей Юрьевич**

  
«03» 11 2023 г.

**Контактные данные:**

тел.: +7 (343) 362-33-56, e-mail: [suntsov@ihim.uran.ru](mailto:suntsov@ihim.uran.ru)

**Адрес места работы:**

620990, г. Екатеринбург, ул.Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН

Подпись Сунцова Алексея Юрьевича заверяю,

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

Кандидат химических наук

**Богданова Екатерина Анатольевна**

  
  
11 2023 г.