

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

### Актуальность темы

Ускоренное развитие в мире и в России альтернативной энергетики и разработка новых, более эффективных и более экологичных способов генерации электроэнергии, с использованием в том числе углеводородного сырья, в электрохимических устройствах. Твердооксидные высокотемпературные топливные элементы, как высокоэффективный преобразователь химической энергии, с исключением промежуточного получения тепловой энергии, являются перспективными устройствами для производства электроэнергии и высокопотенциального тепла без углеродного следа или с его минимизацией. Однако сегодня серийно выпускаемые ТОТЭ далеки от совершенства, их серьезным недостатком является применение высоких температур, более 800 °С, что усложняет конструкцию, ограничивает срок службы и требует сложных процедур запуска и остановки батареи. Поэтому разработка новых методов исследования механизмов смены носителей заряда и особенностей протекания окислительно-восстановительных реакций в электродах ТОТЭ *in situ* является чрезвычайно актуальной задачей, поскольку позволяет оптимизировать материалы и конструкцию электродов, минимизировать их электрическое сопротивление, что позволит уменьшить рабочие температуры и/или повысить КПД.

Диссертационная работа Г.М.Кораблёвой посвящена разработке уникального метода исследования с помощью КРС спектроскопии не внешней поверхности, как обычно, а внутренних границ раздела в мембранно-электродном блоке топливного элемента, и последующем изучении механизмов токогенерирующей реакции и внутренней конверсии метана в ТОТЭ при помощи разработанного метода, комбинированного с электрохимическими измерениями и проточным газовым анализом.

Ценность и уникальность разработанного метода и важность исследований этих механизмов, применимость метода для изучения внутренней конверсии других лёгких углеводородов, и окисления водорода, обуславливает актуальность темы диссертационной

работы Г.М.Кораблёвой.

Цель работы поставлена достаточно четко и заключается в изучении *in-situ* механизма протекания токогенерирующей реакции и внутренней конверсии углеводородного топлива в топливном электроде ТОТЭ. Для достижения этой цели потребовалось решить ряд конструкторских и экспериментальных задач, в частности переконструирования установки КР-спектроскопии с возможностью проточного анализа газов и измерения электрохимических характеристик, разработать геометрию экспериментальных ячеек ТОТЭ для возможности изучения светорассеяния, разработать метод выделения сигналов комбинационного рассеяния света, связанных с процессами переноса заряда в аноде. Также с помощью разработанной установки и метода обработки сигналов Г.М.Кораблёвой была исследована токогенерирующая реакция в модельном ТОТЭ и определен ее механизм и изучены процессы внутренней паровой и уголекислотной конверсии метана в керметном аноде топливного элемента модельных образцов ТОТЭ. Дополнительной задачей было исследование условий и особенностей протекания процессов деградации топливных элементов за счёт осаждения углерода различной морфологии на керметном аноде ТОТЭ.

Эти задачи и способы их решения достаточно подробно отражены в содержании диссертации. Личный вклад автора в работу заключается в создании и апробации методики получения и обработки высокотемпературных спектров КРС, проведении электрохимических измерений, математической обработке экспериментальных результатов, проведении теоретических термодинамических расчётов внутренней конверсии метана при заданных условиях, проведении ресурсных испытаний, изготовлении модельных образцов. Все результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

### **Новизна исследований**

Принципиально новыми результатами, полученными Г.М.Кораблёвой, являются следующие:

- Впервые проведены *in-situ* исследования переноса анионов кислорода и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni-GDC аноде ТОТЭ в зависимости от концентрации водорода в топливной смеси и от величины рабочего тока, текущего через ТОТЭ.
- Впервые установлено, что перенапряжение на модельных ТОТЭ с поддерживающим электролитом, полученное путем расчётов данных КР- спектроскопии, с хорошей

точностью совпадает с эффективным анодным перенапряжением, измеренным электрохимическими методами.

- Методом КР-спектроскопии показано, что ионы кислорода подходят к трёхфазной границе Ni-GDC анода, а реакция с адсорбированными атомами водорода происходит на поверхности композитного анода. Это соответствует механизму токогенерирующей реакции под названием «oxygen spillover».

Перечисленное выше является лишь частью пионерских разработок автора. Важнейшим результатом является разработка метода исследования электрохимических реакций *in situ* с применением комбинационного рассеяния света. Такой метод имеет важное значение для исследований процессов не только в ТОТЭ, но и других электрохимических устройствах.

### **Значимость результатов работы**

Доказана возможность выделения вклада от кинетики протекания реакции в поляризационном сопротивлении с помощью разработанного метода *in-situ* КР-спектроскопии в сочетании с электрохимическими методиками.

Установление механизма токогенерирующей реакции позволяет провести оптимизацию топливного электрода ТОТЭ и уменьшить поляризационное сопротивление, что повысит общую энергоэффективность ТОТЭ.

С помощью ресурсных испытаний показана возможность продолжительной работы топливных элементов в режиме внутренней углекислотной конверсии метана. Обнаружено, что модельные ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции показывают результаты значительно лучше, чем образцы с поддерживающим электролитом как по выходу синтез-газа, так и по общей продолжительности времени работы.

Показано, что внесение в состав топливного электрода частиц церия увеличивает содержание водорода в продуктах реакции, увеличивает продолжительность работы топливного элемента и подавляет образование углеродных отложений на поверхности зёрен никеля.

В то же время необходимо отметить следующее.

1. В работе разработанный метод исследования кислородной реакции *in situ* основан на том, что образование кислородно-вакансионных дефектов будет оказывать прямое влияние на частоту колебаний связи Ce-O-Ce, что и регистрируется КР-спектроскопией. При этом непонятно, можно ли использовать тот же метод для



исследования других материалов, с другой структурой (не структурой флюорита).

2. При сравнении перенапряжения (раздел 3.2.3), полученного из анализа площади спектральных пиков (т.е. за счет собственно электрохимической реакции) и рассчитанного из сопротивления, полученного импедансной спектроскопией автор зачем-то начинает сравнение с расчётом перенапряжения, создаваемого суммарным сопротивлением постоянному току. Правда в результате сравнения получается то, что и должно было получиться: перенапряжение по оптическим данным оказывается близким к перенапряжению на фарадеевском сопротивлении. Может быть, сравнивать следовало сразу с ним?

## Заключение

Однако приведенные выше вопросы не имеют принципиального характера и не снижают высокой оценки представленной к защите работы.

В целом диссертационная работа Кораблёвой Галины Максимовны представляет собой законченное исследование, выполненное на очень высоком научном и экспериментальном уровне. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие новых методов в области электрохимических реакций в ТОГЭ.

Диссертационная работа Г.М.Кораблёвой содержит 189 страницы текста, состоит из введения, 4-х глав, заключения и списка литературы, состоящего из 191 наименования. Результаты работы изложены в 4 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. Также результаты работы доложены на 16 российских и международных конференциях. Содержание автореферата и опубликованных автором научных работ соответствует содержанию диссертации. В целом работа написана очень хорошим и понятным языком, легко читается, выводы обоснованы, вообще текст отличается очень логичным и понятным изложением.

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. На основании изложенного считаю, что автор работы, Галина Максимовна, Кораблёва заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **1.3.8. Физика конденсированного состояния**.

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории твердотельных электрохимических систем

Федерального исследовательского центра проблем химической физики

и медицинской химии РАН, 142432, РФ, г. Черноголовка Московской обл.,

пр-кт Академика Семёнова, 1; тел.+74965221657, ukshe@icp.ac.ru

доктор физико-математических наук

по специальности 02.00.05 Электрохимия

Укше Александр Евгеньевич

16.06.2024

Подпись А.Е. Укше заверяю

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



Б.Е. Психа