

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Екатерины Алексеевны Агарковой
«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

Актуальность темы диссертационной работы

Направление исследований, проведенных Е.А. Агарковой, безусловно, актуально. По-видимому, это первая технологическая работа в Российской Федерации, которая направлена если не на ликвидацию, то на сокращение нашего отставания в области технологий изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) от передовых мировых технологических достижений.

Новизна работы

Данная диссертационная работа посвящена разработке технологий изготовления одного из компонентов ТОТЭ с тонкослойным электролитом – несущего анода. Несмотря на то, что в России в различных научных коллективах отдельные усилия в этом направлении ранее предпринимались, они не были нацелены на разработку технологий, пригодных для серийного изготовления как компонентов ТОТЭ, так и полных топливных элементов.

Исследования Е.А. Агарковой привели к нескольким оригинальным научно-техническим решениям. Это новые способы оптимизации микроструктуры двухслойных несущих анодов, обеспечение их механической стабильности путем замены традиционного прекурсора из оксида никеля на соли никеля и предотвращение изгибовых деформаций анодов и пластин из оксида алюминия, предназначенных для сохранения плоскопараллельности анодных пластин в процессе обжига. Последнее решение защищено патентом Российской Федерации 2020 года «Способ изготовления двухслойной анодной подложки с тонкопленочным электролитом для твердооксидного топливного элемента».

Практическая ценность работы

Основная практическая ценность диссертационной работы Е.А. Агарковой состоит в разработке совместно с промышленным предприятием АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) серийной технологии изготовления полномасштабных двухслойных анодов с повышенной прочностью для батарей планарных твердооксидных топливных элементов.

Анализ основных результатов и выводов

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы ее основные цели и задачи, практическое и фундаментальное значение проведенного исследования, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором литературы по всем принципиальным вопросам, связанным с приведенными в диссертационной работе результатами. Он довольно краток, но вполне адекватно отражает современный уровень технологий и текущих исследований в области ТОТЭ с тонкослойным электролитом.

Во второй главе описаны использованные автором методы формирования двухслойных анодов ТОТЭ, состоящих из несущего токового коллектора и функционального слоев, основные технологии формирования тонкослойного кислородпроводящего электролита на внешней поверхности функционального анодного слоя, а также использованные приборы и аппараты для получения информации о характеристиках объектов исследования. Здесь следует отметить редко применяемое в лабораторной практике определение эффективной температуры обжигов «сырых» двухслойных анодов при помощи температурных колец, что совершенно оправдано в технологических исследованиях.

Третья глава состоит из 4-х частей. *В первой* из них изложены результаты и обсуждение своих исследований по отработке технологии получения двухслойных анодов ТОТЭ методом ленточного литья, которое включало в себя оптимизацию микроструктуры, состава суспензий, режимов спекания и, в результате, изготовление полномасштабных двухслойных анодов. Эти результаты заслуживают самой высокой оценки. Они явились основой серийной технологии, разработанной в АО НЭВЗ-Керамикс (Новосибирск).

Во второй части приведены результаты и обсуждение исследований по технологии формирования тонкослойного электролита на спеченных анодах методами трафаретной печати и магнетронного распыления. Эти работы, по-видимому, велись параллельно. Эксперименты по магнетронному способу изготовления тонкослойного электролита проводились в сотрудничестве с сотрудниками Института сильноточной электроники СО РАН (Томск) и именно он был успешно реализован. Несмотря на незавершенность отработки технологии формирования тонкослойного электролита методом трафаретной печати, в работе четко обозначены пути реализации данной технологии, которые могут в дальнейшем послужить серьезным заделом для успешного осуществления и этого способа.

Третья часть посвящена технологии формирования катода на внешней твердоэлектролитной поверхности полуэлементов как окончательному этапу изготовления завершенной гетероструктуры ТОТЭ: несущий слой токового коллектора анода, функциональный анодный слой, тонкослойный электролит и оксидный катод.

В четвертой части приведены результаты аттестации электрохимических характеристик фрагментов полномасштабных единичных ТОТЭ в виде дисков. Убедительно показано, что разработанные технологии привели к созданию элементов с исключительно высокими удельными электрическими характеристиками на уровне лучших мировых достижений.

По трем из четырех частей результатов и их обсуждения сделаны промежуточные выводы.

В заключении четко и достаточно полно сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Список цитируемой литературы содержит 101 библиографическую ссылку и представляет для специалистов самостоятельную ценность.

Апробация работы

По результатам исследования опубликовано 3 статьи, получен 1 патент, значительная часть результатов доложена и представлена для обсуждения на 8 конференциях.

Вопросы и замечания, возникшие при знакомстве с работой:

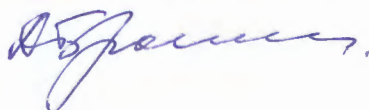
1. стр. 10 – Следовало бы более аргументировано объяснить, каким образом «Созданная технология позволяет ... организовать серийное производство».
2. стр. 36 – Что понимается под «ламинированием стеков»?
3. стр. 43 – вместо ссылки на рис. 15 должен быть рис. 17.
4. стр. 44 - высокая электрохимическая активность материала LSCF в данном случае не имеет значения, важна лишь высокая электронная проводимость данного материала.
5. стр. 48 – термин «нерегулярность релаксационных времен» неудачен.
6. стр. 68 – вместо ссылки [88] следовало привести [85].
7. стр. 76 – Как было выяснено, что потеря массы при 310 °С связана с выгоранием крахмала, при 380 °С – с ПВБ, а при более высоких температурах – с ПЭГ и дибутилфталатом? При описании результата термогравиметрии везде говорится о выгорании органических компонентов, но почему не принимается во внимание их испарение? Почему температуры потери воды при нагреве образца и охлаждении столь различны (190 и 75 °С)?
8. стр. 74 – Почему расслоения и сквозные поры названы микродефектами?
9. табл. 4 – почему масса мелющих тел для токосъемного слоя указана в граммах, а для функционального слоя в виде странной дроби?
10. стр. 98 - Что означает «механическая нестабильность структуры»? То, что образец разрушился?
11. стр. 45, 89, 99 и 115 – используемый термин «напряжение открытой цепи» это калька с английского, в русском языке применяется исключительно термин «напряжение разомкнутой цепи»
12. стр. 46, 49, 103, 104 и 106 – термин «внутренняя структура сопротивления элементов» при описании или обсуждении эквивалентных электрических схем в электрохимии не принят.

Поставленные вопросы и высказанные замечания не имеют отношения к основной сути полученных теоретических и практических результатов. Справедливость выводов, сделанных в результате выполнения диссертационной работы, не вызывает сомнений.

Диссертационная работа представляет собой завершённое научно-техническое исследование на актуальную тематику, выполненное на высоком современном уровне. Автором получено очень большое количество экспериментальных результатов, совокупность которых представляет основу технологии создания многослойных никелькерметных несущих анодов ТОТЭ.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научно-техническое исследование и удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335, предъявляемым ВАК, а ее автор, Екатерина Алексеевна Агаркова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент: Димитрий Игоревич Бронин
Доктор химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия,
заведующий лабораторией твердооксидных топливных элементов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук,
«8» ноября 2022 г.



Д.И. Бронин

Я, Бронин Дмитрий Игоревич, даю свое согласие на обработку персональных данных

«8» ноября 2022 г.


Д.И. Бронин

Подпись Д.И. Бронина заверяю
ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к.х.н.


А.О. Кодицева

Контактная информация:

620066, Екатеринбург, ул. Академическая, 20

тел. +7(343) 362-30-62

e-mail: bronin@ihte.uran.ru