

ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу

Полішко Ігоря Олександровича

«Структура і властивості Ni-ZrO₂ паливного електроду керамічної паливної комірки» представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми досліджень.

Сучасні дослідження в галузі керамічних паливних комірок підкреслюють, що підвищення їх ефективності значною мірою залежить від оптимізації структури, а також удосконалення матеріалів і технологій виготовлення їх складових.

Зважаючи на тенденцію зниження робочих температур КПК, найбільш застосовуваною на сьогодні є конфігурація на основі аноду, в якій зменшення товщини електроліту та катоду дозволяє суттєво знизити їх омичний опір. Окрім функції носія, анод має забезпечувати місця для реакції газоподібного палива з іонами кисню, які постачаються через електроліт, та підведення палива і відведення продуктів реакції окиснення палива назовні.

Отже матеріал аноду має задовольняти певним взаємовиключним вимогам щодо достатнього рівня механічної міцності, розвиненої і зв'язної пористості, наявності змішаної електронної та іонної провідності. Продовжуються дослідження присвячені пошуку балансу між вмістом, структурою і, як результат, властивостями композиційних анодів, що забезпечать найвищу ефективність роботи, разом зі збереженням надійності.

Тому встановлення закономірностей формування структури і властивостей нікель-цирконієвого анодного електроду керамічної паливної комірки, оцінка їх впливу на ефективність роботи всієї комірки та апробація для цієї цілі вітчизняних матеріалів що проведені в даній роботі є актуальною науково-технічною задачею, а дисертаційна робота відповідає спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також тим, що її виконували в рамках науково-технічних тем і програм Інституту проблем

матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, а також міжнародних проектів, зокрема EU Horizon 2020, та NATO Science for Peace.

Оцінка змісту дисертаційної роботи, її завершеності.

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Дисертація викладена на 161 сторінці. Список використаних джерел із 183 найменувань. Автореферат містить 27 сторінок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовані мета, задачі, об'єкт та предмет дослідження, наведена наукова новизна і практична цінність роботи, особистий внесок здобувача та апробація результатів досліджень. Відображено зв'язок дисертації із науковими програмами, планами і темами.

У **першому розділі** виконано аналіз сучасних досліджень анодів керамічних паливних комірок. Показано, що конфігурація КПК на основі анодного електроду є найбільш застосовуваною, у зв'язку із намаганнями максимально зменшити товщину електроліту та катодного електроду, що у свою чергу дозволяє знизити робочі температури КПК зі збереженням їх високої ефективності роботи. Наведені основні вимоги до аноду та використовувані матеріали.

Аналіз міжнародної літератури дає змогу окреслити сучасний стан розвитку матеріалів анодів КПК, визначити основні вимоги до них і простежити ключові напрями їх удосконалення. Показано, що структурні характеристики аноду мають вирішальний вплив на загальну ефективність функціонування паливної комірки. Зокрема наведені дослідження що присвячені збільшенню розгалуженості реакційної зони аноду через збільшення його пористості та електричної провідності. Не менш важливим є збереження достатнього, як для механічного носія всієї КПК, рівня міцності. При цьому показано що зменшення товщини аноду сприяє збільшенню ефективності роботи КПК. Таким чином видно, що матеріал анодного електроду має задовольняти взаємовиключним вимогам. Зроблено висновок про необхідність проведення комплексного дослідження закономірностей формування структури та властивостей нікель-

цирконієвого аноду, та їх впливу та ефективність роботи всієї керамічної паливної комірки.

У **другому розділі** наведено дані про використані матеріали та методики дослідження, які включають скануючу і трансмісійну електронну мікроскопію, рентгенофазовий аналіз, методи визначення пористості, механічної міцності при згині, електричної провідності, а також випробування електричних властивостей керамічних паливних комірок.

У **третьому розділі** представлені результати розробки високопористого аноду-підкладки та дослідження особливостей формування його структури і властивостей. Створення більш розвиненої мережі порових каналів проводилось для покращення підведення палива до місць електрохімічної реакції, тим самим збільшуючи ефективність роботи аноду і всієї паливної комірки. З метою збереження достатнього рівня міцності запропонована заміна традиційної керамічної складової 8YSZ більш міцною 3,5YSZ.

Автором досліджено вплив пористості, зміна якої забезпечувалась додаванням різної кількості пороутворювача, на міцність та електричну провідність композиційних анодів-підкладок до та після відновлення оксиду нікелю у водні.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту пороутворювача з 11 до 32% (об.) загальна пористість спечених при 1400 °C композитів збільшується з 29,6 до 39,8%, а відновлених у водні — з 44,5 до 53,1%.

З досліджень СЕМ зображень поверхні композитів показано, що в зразках виготовлених без пороутворювача здебільшого видно пори витягнутої форми розмірами <1 мкм, а також певну кількість пор розмірами 1-3 мкм. При збільшенні вихідного вмісту пороутворювача в спечених композитах чітко можна спостерігати пори розмірами 3-5 та >5 мкм, які за формою співпадають з використовуваним сферичним пороутворювачем. Відмічається можливість отримання структури з рівномірним розташуванням дрібних та крупних пор, що є однією з вимог до високоефективного анодного електроду. Також автором показані дослідження фрактограм зламів зразків до та після відновлення у водні. Показано, що в невідновлених зразках виготовлених без пороутворювача

спостерігається змішаний механізм руйнування відколом по тілу зерна, а також міжзеренний. При збільшенні вихідного вмісту пороутворювача відбувається перехід до повністю міжзеренного руйнування.

Встановлено, що залежність механічної міцності анодів-підкладок 3,5YSZ-NiO до та після відновлення у водні має нелінійний характер, а в досліджуваних діапазонах пористості, можливе збільшення міцності композитів разом зі збільшенням їх пористості. Відповідно до наведеної літератури, міцність композитів виготовлених з використанням пороутворювача скоріше описується S-подібною кривою, в якій область переходу залежить від розміру та розподілу пор. Електрична провідність відновлених анодів зі збільшенням у них пористості зменшилась вдвічі (з $1,27 \cdot 10^6$ до $0,61 \cdot 10^6$ См/м) і практично лінійно залежить від пористості.

Четвертий розділ присвячений дослідженню впливу керамічної складової аноду, виготовленої з порошків діоксиду цирконію з різними стабілізуючими добавками, але однаковими морфологічними параметрами, на електричні властивості керамічних паливних комірок

Автором виготовлено керамічні паливні комірки на різних анодах. КПК тип 1 виготовлена на основі аноду з 3.5YSZ, котрий забезпечує високу міцність КПК, але має нижчу іонну провідність в порівнянні з 8YSZ та 10Sc1CeSZ. Тобто, іони кисню з електроліту не можуть проходити в глиб аноду і тим самим в такому аноді реакційна зона буде обмежуватись лише тонкою межею контакту електроліту з анодом. У випадку КПК типу 2 в аноді використовували керамічну складову з високою іонною провідністю (10Sc1CeSZ), яка має поширювати реакційну зону в середину аноду.

За допомогою імпедансної спектроскопії оцінено вклад кожної зі складових (електроліт, анод і катод) в загальні електричні властивості КПК різних типів.

Автором встановлено, що опір, який відображає взаємодію аноду з електролітом в процесах переносу заряду (іонів кисню) для КПК типу 2 має вище значення у порівнянні з КПК типу 1. Фактично, це може свідчити про несумісність аноду Ni-10Sc1CeSZ з електролітом 8YSZ. Вищі значення цього опору також можуть бути пояснені обмеженням зони реакції окислення палива.

Заради підтвердження або спростування несумісності аноду Ni-10Sc1CeSZ з електролітом 8YSZ автором було розроблено КПК типу 3, в якій анод і електроліт були виготовлені з використанням 10Sc1CeSZ порошку. Дана КПК продемонструвала вищі значення електричної потужності в порівнянні з першими двома типами, а опір, який відображає властивості аноду, для КПК типу 3 також має набагато нижче значення у порівнянні з попередніми КПК.

Крім того, автором приведено порівняльне дослідження електричних властивостей розроблених керамічних паливних комірок, та комерційного зразка.

У **п'ятому розділі** дисертації наведено результати дослідження впливу температури спікання на пористість, міцність, іонну провідність та структуру електролітів, виготовлених з різних за морфологією порошоків 8YSZ. Фактично, даний розділ присвячений порівняльному дослідженню розробленого порошку 8YSZ та його комерційного аналога.

Показано, що використання неагломерованого порошку з середнім розміром первинних частинок 96 нм, дозволяє отримати вищі значення міцності на згин (180 МПа) та електричної провідності ($2,75 \cdot 10^{-3}$ См/см). В той час як для електролітів, виготовлених з агломерованого порошку (розмір його первинних частинок та їх агломератів становить 60 нм та 0,6 мкм, відповідно), міцність і електрична провідність яких складала 114 МПа та $1,23 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Встановлено, що розроблений порошок 8YSZ є перспективним для застосування у виготовленні складових КПК.

У **шостому розділі** узагальнено результати відпрацювання методики стрічкового лиття для виготовлення КПК із розробленого у попередньому розділі порошку 8YSZ. Подано ключові параметри лиття анодних та електролітних суспензій, описано характеристики отриманих стрічок, типові дефекти та способи їх усунення.

Досліджено структуру й міцність анодів 8YSZ-NiO, сформованих стрічковим литтям у вихідному стані та після відновлення в H_2 і Ar-5% H_2 , і порівняно їх із анодами, виготовленими традиційним пресуванням та спіканням

суміші порошків. Встановлено, що стрічкове лиття забезпечує більш однорідну, дрібнозернисту структуру та кращі фізико-механічні властивості.

Показано, що іонна провідність електролітів в значній мірі залежить від його товщини. Показано, що збільшення товщини з 80 до 320 мкм призводить до падіння рівня провідності на 30%, з $8,5 \cdot 10^{-3}$ до $5,8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 600 °С.

Виготовлена методом стрічкового лиття КПК на основі розробленого порошку 8YSZ за однакових умов випробування продемонструвала на 50% вищу питому потужність, в порівнянні з комерційним зразком того ж складу: електроліт 8YSZ, анод 8YSZ-NiO, катод 8YSZ-LSM, що підтверджує перспективність розробленого порошку, а також відпрацьованої методики стрічкового лиття.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено вплив керамічної складової аноду, виготовленої з порошків діоксиду цирконію з різними стабілізуючими добавками, але однаковими морфологічними параметрами, на електричні властивості керамічних паливних комірок. Показано, що КПК складу анод Ni-3,5YSZ / електроліт 8YSZ / катод LSM-8YSZ характеризується максимальною питомою потужністю 40,6 мВт·см⁻², що вдвічі перевищує показник для КПК з анодом Ni-10Sc1CeSZ. За результатами імпедансної спектроскопії встановлено, що підвищений електричний опір на межі анод/електроліт у випадку 10Sc1CeSZ обмежує поширення зони електрохімічної реакції окиснення палива вглиб аноду, що призводить до зниження ефективності паливної комірки попри високу електропровідність скандієвої керамічної складової.

2. Вперше визначено особливості структуроутворення та впливу пористості на міцність і електричну провідність композиційних анодів NiO-3,5YSZ залежно від кількості пороутворювача під час технологічного циклу виготовлення КПК, а саме: до та після відновлення у водні оксиду нікелю. Встановлено, що при вмісті пороутворювача 18 % (об.) в керметі Ni-3,5YSZ відкрита пористість становить 43,3%, а характеристики міцності на згин і електричної провідності 74,3 МПа і $0,935 \cdot 10^6$ См/м, відповідно, значення яких є вищими в порівнянні з традиційними Ni-8YSZ та Ni-10Sc1CeSZ.

3. Вперше встановлені закономірності формування структури і властивостей керамічних електролітів виготовлених з розробленого порошку 8YSZ. Показано, що використання неагломерованого порошку з середнім розміром первинних частинок 96 нм, дозволяє отримати вищі значення міцності на згин (180 МПа) та електричної провідності ($2,75 \cdot 10^{-3}$ См/см), у порівнянні з електролітами, виготовленими з агломерованого порошку (розмір його первинних частинок та їх агломератів становить 60 нм та 0,6 мкм, відповідно), міцність і електрична провідність яких складала 114 МПа та $1,23 \cdot 10^{-3}$ См/см.

4. Вперше показано, що композиційні NiO-8YSZ аноди виготовлені методом стрічкового лиття, демонструють вищі значення міцності на 63% до відновлення та на 57% після відновлення у водневовмісній газовій суміші 5% H₂-Ar, завдяки формуванню більш рівномірної структури з дрібнішими зернами, ніж аноди виготовлені традиційним методом пресування та спікання суміші порошків.

Практичне значення отриманих результатів.

На основі проведених досліджень показано, що розроблений вітчизняний порошок діоксиду цирконію 8YSZ є перспективним матеріалом для виготовлення керамічних паливних комірок: кераміка з нього виготовлена за однакових умов формування перевищує за показниками міцності та іонної провідності кераміку комерційного аналогу Tosoh.

Розроблена методика стрічкового лиття також демонструє перспективність: паливна комірка, створена з її використанням на основі розробленого порошку 8YSZ, забезпечує на 50% більшу електричну потужність порівняно з комерційним аналогом такого ж складу. Отримані результати та технологічні напрацювання формують підґрунтя для подальшого розвитку вітчизняних рішень у сфері керамічних паливних комірок і відкривають перспективи зміцнення енергетичного сектору України на основі власних матеріалів.

Проведений в дисертаційній роботі аналіз літературних джерел став основою для створення відео лекції «Anode component of solid oxide fuel cell, trends in its development» для програми EU Research and Innovation Program «Horizon2020» проекту «Teaching Fuel cells and Hydrogen Science and Engineering

Across Europe within Horizon 2020» (EU Contract ID: 779730, TeacHy; 2017-2022), що використовується для навчання студентів в Університеті Бірмінгема (Великобританія), а також у курсі “Матеріали відновлюваної енергетики” на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського».

Ступінь достовірності і обґрунтованості результатів наукових досліджень.

Наукові положення, висновки та рекомендації, наведені в дисертаційній роботі Полішко Ігоря Олександрович, в достатній мірі обґрунтовані як у науковому, так і в технічному плані. Поставленні завдання вирішувались з використанням сучасного атестованого обладнання, згідно існуючих стандартів та методик, які використовуються в міжнародній практиці. Застосування сучасних методів досліджень: скануюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю, трансмісійна електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, а також методик визначення пористості, міцності при згині, та електричної провідності на достатній кількості зразків, дозволило отримати достовірні результати дослідження.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

За результатами дисертаційної роботи опубліковані 10 статей у провідних наукових фахових виданнях, 5 з яких індексуються в наукометричній базі Scopus (Q2 та Q3).

Результати дисертаційної роботи також викладені у 10 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях. Аналіз публікацій дозволяє зробити висновок, що в них в повному об’ємі викладені результати дисертації.

Таким чином, результати досліджень, виконані Полішко І.О., пройшли достатню апробацію.

Відповідність автореферату змісту дисертації.

Автореферат дисертації повністю відображає результати дисертаційної роботи, її зміст, ідеї і висновки. У авторефераті розкритий внесок дисертанта в даний науковий напрям, розкриті новизна, та практична цінність отриманих результатів.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи:

1. Автором підготовлено якісний літературний огляд та проведені експериментальні дослідження, проте з них не зовсім зрозуміло які оптимальні структурні параметри повинні мати складові КПК для забезпечення їх максимальної ефективності: співвідношення пористості, розміру і морфології пор, розмір частинок порошків оксидної і металевої складових.
2. Не зовсім зрозуміло і як будуть впливати структурні характеристики на загальний час роботи КПК.
3. Формулювання мети дисертаційної роботи у вступній частині та у кінці Розділу 1 дещо відрізняється.
4. В дисертації зустрічаються не уніфіковані одиниці вимірювання – наприклад, зустрічається як См/м, так і См/см.
5. В тексті зустрічається не зовсім коректна термінологія: «х-променева дифракція» замість «рентгенівська дифракція»; «цирконій» замість «оксиду/діоксиду цирконію».
6. Розміри зерен після спікання різних типів кераміки 8YSZ проаналізовані тільки якісно, але не кількісно.
7. У Розділі 6 (рис. 6.7, табл. 6.2) не зовсім чітко надане пояснення значній різниці у міцності кераміки 8YSZ-NiO отриманої різними технологіями виготовлення після відновлення у водні та після відновлення у суміші відновлення у Ar-5%Н₂.

Приведені зауваження, втім, не впливають на загальну цілком позитивну оцінку наукових та практичних результатів дисертаційної роботи.

Загальний висновок по роботі.

На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота Полішка І.О. є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові та

прикладні результати в галузі матеріалознавства, порошкової металургії та композиційних матеріалів, які в сукупності розв'язують актуальну науково-технічну задачу щодо вдосконалення структури і, як результат, властивостей нікель - оксидно цирконієвого аноду керамічної паливної комірки, шляхом використання різних за складом матеріалів та методів виготовлення, з метою підвищення ефективності роботи КПК в цілому.

Автореферат повною мірою відповідає змісту та основним положенням дисертації, а робота загалом повністю відповідає вимогам пунктів 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567; її зміст відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство, а автор дисертації – Полішко Ігор Олександрович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за відповідною спеціальністю.

Офіційний опонент,
член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри високотемпературних
матеріалів та порошкової металургії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського» МОН України

Юрій БОГОМОЛ



Підпис пр. Богомола Ю.О.
ЗАСВІДОЧ.
Відділ кадрів та архівної справи
Проніжков
ер-ше