

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Полішко Ігоря Олександровича
«Структура і властивості Ni-ZrO₂ паливного електрода керамічної паливної комірки»,
представленої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.02.01 – «матеріалознавство»

Актуальність теми досліджень.

Дисертація Полішко І. О. присвячена дослідженню закономірностей формування структури і властивостей нікель-цирконієвого паливного електрода КПК, оцінці їх впливу на ефективність роботи всієї комірки та апробації вітчизняних порошків діоксиду цирконію для використання з цією ціллю.

Вибір напрямку досліджень пов'язаний з важливістю для України впровадження у промисловість альтернативних, ефективних та екологічно чистих джерел генерації електроенергії.

Не зважаючи на суттєвий прогрес в розробленні керамічних паливних комірок, для їх комерціалізації залишаються декілька перешкод, а саме: зниження робочої температури КПК до 600 °С при збереженні високої ефективності роботи. Це дозволить збільшити номенклатуру матеріалів, які можуть бути застосовані для виготовлення енергосистеми на основі КПК, що зробить їх більш комерційно привабливими.

Традиційно КПК виготовляють на основі аноду, який фактично є її механічним носієм. Це обумовлено необхідністю максимально зменшити товщину електроліту та катоду, що є критично важливим для зниження робочих температур КПК при збереженні високої ефективності роботи. Знаходження компромісу між вмістом складових аноду та їх рівномірним розподілом в його структурі є надзвичайно важливим завданням для ефективної роботи всієї паливної комірки. З огляду на це актуальність дисертаційної роботи не викликає сумніву.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Основні наукові результати дисертаційної роботи отримано в процесі виконання наукових досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, а саме тем відомчого замовлення ІІ-25-12(Ц) «Розроблення нового покоління керамічних стрічкових паливних комірок на керамічному та металокерамічному електродах для роботи при 600 °С»; ІІ-10-16

"Дифузійні процеси в цирконієво-керамічних паливних комірках"; II-5-12 Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях» «Структурні перетворення в аноді керамічних паливних комірок під час його відновлення та окиснення»; II-19-16 Комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій" проект "Керамічна паливна комірка для літальних апаратів"; II-6-17 Науково-дослідні роботи молодих учених НАН України «Порівняльне дослідження впливу структури аноду на ефективність роботи керамічної паливної комірки»; Ф82/228-2019 Грант президента України для підтримки досліджень молодих учених на 2019 рік "Порівняльне дослідження впливу структури електроліту керамічної паливної комірки на його механічну поведінку та електричні властивості"; Проекту EU FP7 NANOMATERCS №608906, «Deployment of Socially Beneficial Nano and Material Technologies in European Partnership Countries»; Проект H2020-EU TeacHy2020 «Teaching Fuel Cell and Hydrogen Science and Engineering Across Europe within Horizon 2020»; гранту NATO Science for Peace and Security Project № G5949 "Light-Weight 600 °C Solid Oxide Fuel Cells for Energy Security (LW-SOFC)".

Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем і проектів як виконавець і співавтор.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено вплив керамічної складової аноду, виготовленої з порошків діоксиду цирконію з різними стабілізаторами та 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 $40,6 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$, що вдвічі перевищує показник для КПК з анодом складу 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 поруватості на міцність і електричну провідність анодів системи NiO-3,5YSZ залежно від вмісту пороутворювача до та після відновлення оксиду нікелю у водні. Встановлено, що при вмісті пороутворювача 18 % (об.) в керметі Ni-3,5YSZ відкрита поруватість становить 43,3%.

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) порівняно з електролітами, виготовленими з агломерованого порошку.

4. Вперше показано, що аноди системи NiO-8YSZ, виготовлені методом стрічкового лиття, демонструють вищі значення міцності - на 63% до відновлення та на 57% після відновлення у газовій суміші 5% H_2 -Ar.

Практичне значення отриманих результатів є важливими у прикладному плані:

1. Розроблений порошок діоксиду цирконію 8YSZ є перспективним для виготовлення керамічних паливних комірок, оскільки за однакових умов виготовлення кераміка з нього демонструє вищі значення міцності та іонної провідності, порівняно з керамікою з порошку японської фірми Tosoh.

2. Розроблена в роботі методика стрічкового лиття може бути використана для виготовлення керамічних паливних комірок. Зокрема, КПК виготовлена на основі розробленого порошку 8YSZ демонструє майже на 50 % вищу електричну потужність порівняно з її комерційним аналогом того ж складу: анод Ni-8YSZ, електроліт 8YSZ, катод 8YSZ-LSM.

3. Проведений в роботі аналіз літературних джерел покладено за основу 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 у НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» та Університеті Бірмінгема (Великобританія).

Ступінь достовірності і обґрунтованості результатів наукових досліджень.

Достовірність наукових результатів дисертаційної роботи забезпечується застосуванням системного підходу при підготовці вихідних матеріалів та виготовленні експериментальних зразків. Використання сучасних аналітичних та експериментальних методів досліджень, зокрема скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції, а також методів визначення поруватості, міцності при випробуванні на згин та електричної провідності. Обґрунтованість висновків базується на фундаментальних основах матеріалознавства, а отримані дані добре узгоджуються між собою та результатами інших праць у цій галузі.

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.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

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

У **першому розділі** автор проаналізував сучасні праці, присвячені дослідженням анодних електродів керамічних паливних комірок. Охарактеризовані матеріали, які використовуються для виготовлення анодів. На сьогодні традиційним матеріалом аноду вважається нікель-цирконієвий композит. Автор роботи розглянув дослідження, спрямовані на вдосконалення структури і властивостей композиційних анодів, зокрема, через зміну їх складу та методів виготовлення. Актуальними залишаються питання забезпечення

розвиненої та зв'язної поруватості аноду при збереженні достатнього рівня його міцності. Зокрема, нові праці свідчать про перспективність використання двушарових анодів, які мають функціональний шар з електрохімічною реакцією окиснення палива та анодну підкладку для забезпечення міцності та швидкого підведення палива в реакційну зону. Автор відзначає необхідність проведення комплексного дослідження закономірностей формування структури та властивостей нікель-цирконієвих анодів для встановлення їх впливу на ефективність роботи всієї КПК.

У другому розділі наведено дані про використані матеріали та методики дослідження, які включають оптичну та скануючу електронну мікроскопію, х-променеву дифракцію, методи визначення поруватості, міцності на згин, електричної провідності, а також випробування електричних властивостей керамічних паливних комірок.

У третьому розділі представлено результати дослідження особливостей формування структури і властивостей анодів-підкладок складу 3,5YSZ-NiO в процесі їх виготовлення. Досліджено вплив поруватості нікель-цирконієвих композитів на їх міцність та електричну провідність до та після відновлення оксиду нікелю у водні. Зміна поруватості забезпечувалась додаванням сферичного крохмалю у різній кількості. Встановлена залежність поруватості анодів-підкладок від вмісту крохмалю на різних етапах їх виготовлення, а саме: після спікання при 1200 °C, після спікання при 1400 °C та після відновлення у водні при 800 °C. Показано, що використання сферичного поро- утворювача дозволяє забезпечити структуру з рівномірно розподіленими порами різних розмірів. Встановлено залежність міцності анодів-підкладок систем 3,5YSZ-NiO до та після відновлення у водні.

У четвертому розділі представлено результати впливу заміни керамічної складової аноду на розширення його реакційної зони та зміну електричних властивостей керамічної паливної комірки. При виготовленні анодів керамічних паливних комірок автором використано два схожих за морфологією, але різних за фазовим складом порошків (3,5YSZ та 10Sc1CeSZ).

Показано, що КПК складу - анод 3,5YSZ–Ni/електроліт 8YSZ/катод LSM–8YSZ при 800 °C демонструє вищу питому електричну потужність, що складає 40,6 мВт/см² порівняно з КПК складу - анод 10Sc1CeSZ–Ni/електроліт 8YSZ/катод LSM–8YSZ, потужність якої складала 20,2 мВт/см² відповідно.

Досліджено електричні властивості КПК методом імпедансної спектроскопії. Отримані результати показують вдвічі вищі значення електричного опору за рахунок перенесення заряду іонів кисню між анодом та електролітом. Причиною цього може бути несумісність даного аноду з використаним електролітом 8YSZ. Для підтвердження або спростування цього автором розроблено КПК третього типу, в якому анод і електроліт були виготовлені з використанням 10Sc1CeSZ. Розроблена КПК демонструє вищу електричну потужність, порівняно з КПК двох перших типів. Встановлено, що анод 10Sc1CeSZ–Ni набагато краще працює в парі з електролітом 10Sc1CeSZ, що підтримує припущення про несумісність скандієвого аноду з традиційним електролітом 8YSZ.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження закономірностей формування структури і властивостей керамічних електролітів, виготовлених з порошку 8YSZ та його комерційного аналогу. Відмінність цих порошків полягала у середньому розмірі первинних частинок та їх схильності до агломерації. Зміну структури електролітів забезпечували зміною температури спікання: 1100, 1200, 1300, 1400 та 1500 °C. Визначено поруватість, міцність та іонну провідність керамічних зразків залежно від зміни температури спікання.

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) порівняно з електролітами, виготовленими з агломерованого порошку.

У шостому розділі представлено результати відпрацювання методики стрічкового лиття для виготовлення КПК на основі розробленого порошку 8YSZ. Наведені параметри лиття суспензій аноду та електроліту, а також дані щодо отриманих стрічок, типові дефекти яких зустрічались при відпрацюванні методики.

Досліджено структуру та встановлено міцність анодів 8YSZ-NiO, виготовлених методом стрічкового лиття у вихідному стані та після відновлення у H_2 та газовій суміші $\text{Ar-5\%H}_2$. Встановлено, що за визначеними фізико-механічними характеристиками матеріал, одержаний стрічковим литтям, у вихідному стані та після відновлення у суміші газів переважає отриманий традиційним методом. На основі відпрацьованої методики стрічкового лиття для розробленого порошку 8YSZ було виготовлено КПК та проведено порівняльне дослідження їх електричних властивостей. Показано, що за однакових умов випробування розроблена КПК демонструє на 50% вищі значення електричної потужності, ніж комерційна.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

За результатами дисертаційної роботи опубліковані 10 статей у наукових фахових виданнях, зокрема 5 з них в журналах, що індексуються у міжнародних науково метричних базах даних Scopus та Web of Science. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: E-MRS 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 18-21 September 2016; Науково-звітня сесія “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях”, Київ, Україна, 2016; IX International Conference in Chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9), Kyiv, Ukraine, 4th-9th June 2017; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2017), Chernivtsi, Ukraine, 23th-26th August 2017; E-MRS 2017 Fall Meeting, Conference, Warsaw, Poland, 18th-21th September 2017; Наукова звітна сесія. Цільова комплексна програма наукових досліджень «Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаних технологій», Київ, Україна, 7 грудня 2017; 3rd ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry Kyiv, Ukraine, 18th April 2018; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018). – Kyiv, – 27-30 August 2018; TURK-COSE 2024: VI. International Turkic World Congress on Science and Engineering. 2024, October 7-10. Baku, Azerbaijan.

Відповідність автореферату змісту дисертації.

Зміст автореферату повністю відповідає основним положенням дисертації. У авторефераті зазначено актуальність роботи, відображено її зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовану мету і основні задачі дослідження, визначена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів, наведено відомості про публікації за матеріалами роботи та апробацію, зазначено особистий внесок здобувачки, виконано огляд структури дисертаційної роботи та наведено основні наукові результати, які виносяться на захист.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи:

1. При написанні літературного огляду автор використав мало вітчизняних та зарубіжних праць, написаних за останні 5 років, хоча реально їх є багато.
2. В розділі 2.2.3 (стор. 67) і далі по тексту дисертаційної роботи автор використовує не коректне словосполучення «механічна міцність», яке не відповідає ні суті проведених механічних випробувань, ні загально прийнятій термінології.
3. Відомо, що для визначення механічних властивостей крихких матеріалів, як правило, використовують технологічні проби на згин з різною кількістю точок контакту. В результаті ми одержуємо $\sigma_{\max}$ - максимальне значення напружень згину σ_z або σ_t , за якого відбувається руйнування. Але коректно визначені механічні властивості керамічної підкладки автор називає і позначає помилково.
4. На рис. 1.18, 4.7, 4.9 написи по координатних осях та позначення зроблені англійською. Зрозуміло, що ця інформація перенесена з англійських статей, але рукопис укладено українською, тому позначення мають бути відповідними.
5. За розділом 3 автор робить 8 висновків, які повинні стосуватися вирішення задачі № 1, поставленої у меті роботи. В той самий час зроблені автором формулювання, хаотичне підсумування не завжди важливих тонкощів проведеного експерименту не дає можливість усвідомити суть одержаних результатів. Тому виникає потреба повернутись до перегляду цього розділу знову.

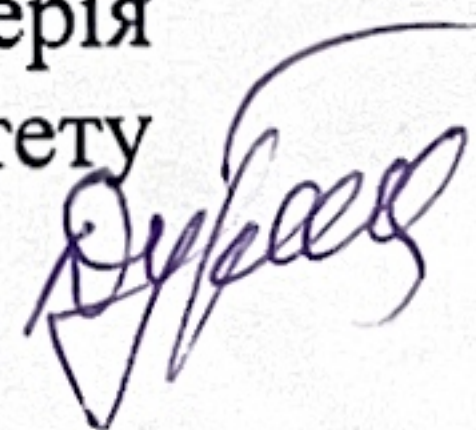
6. Не зрозуміло і не впливає з пояснень в роботі, чому КПК складу - анод 3,5YSZ–NiO/електроліт 8YSZ/катод LSM–8YSZ при 800 °C демонструє питому електричну потужність на рівні 40,6 мВт/см², в той час як КПК складу - анод 10Sc1CeSZ–NiO/електроліт 8YSZ/катод LSM–8YSZ, має потужність, що складає біля 20,2 мВт/см².

Зазначені вище зауваження не знижують наукового рівня дисертаційної роботи та її практичного значення, а також не стосуються кваліфікаційних ознак.

Загальний висновок по роботі.

Вважаю, що дисертаційна робота Полішко Ігоря Олександровича «Структура і властивості Ni-ZrO₂ паливного електрода керамічної паливної комірки», представлена на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук є завершеною науковою роботою, і відповідає спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство. За актуальністю, новизною отриманих результатів, їх практичним значенням, рівнем методичного рішення поставлених завдань дисертація повністю відповідає існуючим вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами), що висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,
професор, доктор технічних наук, професор
кафедри «Матеріалознавство та інженерія
матеріалів» національного університету
«Львівська політехніка»



Зоя ДУРЯГІНА

Підпис проф. Зої ДУРЯГІНОЇ засвідчую

Вчений секретар університету



Роман БРИЛИНСЬКИЙ