

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УРО РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

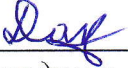
ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ И
ИХ АПРОБАЦИЯ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ
по результатам подготовленной научно-квалификационной работы (диссертации)

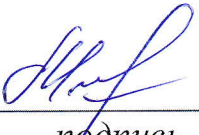
ФИО: Данилов Николай Александрович

Направление подготовки: 04.06.01 – Химические науки

Профиль (направленность) программы: 02.00.05 – Электрохимия

Структурное подразделение (лаборатория/отдел): Лаборатория
электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах

Аспирант _____  /Данилов Н.А./
подпись

Научный руководитель _____  /Медведев Д.А./
подпись

Руководитель структурного подразделения _____  /Медведев Д.А./
подпись

Екатеринбург – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время около 82% мировой топливно-энергетической потребности обеспечивается за счет ископаемых видов органического топлива, а именно нефти, каменного угля и природного газа [1], которые, как известно, относятся к невозобновляемым источникам энергии (НИЭ). Образующиеся при их сжигании продукты сгорания (оксиды углерода, серы, азота и т.д.) вызывают загрязнение окружающей среды, наносят вред здоровью человека [2] и являются причиной глобального изменения климата [3]. Эти проблемы, наряду с истощением запасов ископаемых видов органического топлива и опасностью ядерной энергетики [4], диктуют необходимость перехода на возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и безуглеродные энергоносители, в первую очередь, на водород. H_2 – идеальный претендент, поскольку ему присущи экологичность (продуктом сгорания в кислороде является вода), неисчерпаемость (если в качестве сырья использовать воду), исключительно высокая удельная теплота сгорания (~120–142 МДж/кг, что в несколько раз больше значений для углеводородных топлив) и вариативность форм хранения (в газообразном, жидком и связанном видах) [5].

Самыми распространенными методами получения водорода являются паровая конверсия природного газа и газификация каменного угля; на их долю приходится 76 и 23% соответственно мирового производства водорода [6]. При этом оба метода имеют серьезные недостатки, к числу которых относятся: использование в качестве исходного сырья НИЭ, образование побочных продуктов (CO и CO_2) и их наличие в водороде. Но этих недостатков лишен высокотемпературный электролиз водяного пара, осуществляемый посредством твердооксидных электролизеров (ТОЭ). Однако ТОЭ пока недоступны для коммерческого использования ввиду высокой стоимости и небольшого срока эксплуатации [7]. В связи с этим весьма актуальными задачами являются поиск новых недорогих электролитных и электродных материалов, исследование и оптимизация их функциональных свойств, улучшение конструкции ТОЭ и

разработка мероприятий по повышению производительности и эффективности их работы.

Актуальность предложенной темы работы подтверждается тем, что отдельные ее этапы проводились при поддержке РФФИ (№ 18-38-20063 мол_а_вед), РНФ (№ 16-19-00104) и Правительства Российской Федерации (Мегагрант, № 14.Z50.31.0001).

Следует также отметить, что тема научно-квалификационной работы (диссертации) соответствует “Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года” (конструкционные и функциональные материалы, новые материалы и катализаторы для энергетики будущего, водородная энергетика) и “Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года” (водородная энергетика).

Цель и задачи

Целью научно-квалификационной работы является выявление закономерностей изменения функциональных свойств, главным образом транспортных, сложнооксидных протонпроводящих электролитов $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ при варьировании их состава, а также анализ перспектив их применения в твердооксидных электролизерах.

Задачи:

1. Синтез сложнооксидных соединений, формирование керамических материалов и их физико-химическая аттестация;
2. Исследование химической стабильности полученных фаз в атмосферах водяного пара и CO_2 ;
3. Изучение транспортных свойств керамики в окислительной и восстановительной атмосферах в широком диапазоне изменения температур и парциальных давлений кислорода и водяного пара;
4. Изготовление единичных ячеек твердооксидного электролизера для получения водорода и их электрохимическая аттестация в условиях изменения температуры, приложенного напряжения и парциального давления водяного пара в газовых атмосферах;

5. Выяснение возможности использования протонпроводящих материалов в качестве электролитов твердооксидных электролизеров для конверсии CO_2 в CO .

Объекты исследования

Материалы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x); $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZD0.3) электролит в контакте с симметричными $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) электродами; единичные ячейки ТОЭ: NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 и NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5, где BCZD0.5 – $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, полученных в рамках научно-квалификационной работы, обеспечена применением апробированных методов аттестации и исследования, использованием современного сертифицированного и аттестованного оборудования, воспроизводимостью результатов, а также их соответствием с принятыми теоретическими закономерностями.

Научная новизна

1. Впервые получены материалы состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6), исследованы их функциональные свойства и выявлены закономерности изменения физико-химических и электрохимических характеристик при варьировании концентрации циркония.

2. Выявлена корреляция между средним размером зерен керамики и ее зернограничной проводимостью.

3. Впервые выявлено, что Zr-обогащенные электролиты обладают более высоким вкладом электронной проводимости и более низкой способностью к гидратации по сравнению с Ce-обогащенными.

4. Установлены закономерности влияния температуры, приложенного напряжения и парциальных давлений водяного пара и углекислого газа на омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов единичных ячеек твердооксидного электролизера и CO_2 -конвертера.

Теоретическая и практическая значимость

1. Протонпроводящий материал BCZD0.3 может быть использован в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода.

2. Протонпроводящий электролит BCZD0.5 может быть использован в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода и восстановления углекислого газа.

3. Экспериментально выявлены факторы, оказывающие влияние на производительность твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих электролитов. Полученные данные могут быть использованы в дальнейшем для выбора подходящих режимов работы лабораторных и макетных образцов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования структурных и керамических свойств материалов состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6).

2. Результаты исследования химической стабильности полученных фаз в атмосферах водяного пара и CO_2 .

3. Результаты исследования транспортных свойств керамики.

4. Электрохимическое поведение NBN электрода в контакте с протонпроводящим электролитом BCZD0.3.

5. Результаты испытаний единичных ячеек твердооксидного электролизера и CO_2 -конвертера.

Апробация

Результаты, полученные в рамках научно-квалификационной работы, были представлены на двух конференциях, симпозиуме и совещании: Всероссийская конференция с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Санкт-Петербург, 2018 г.), 13th International Symposium on System with Fast Ionic Transport (Minsk, Belarus, 2018 г.), 14-ое международное совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2018 г.), 5-ая международная научно-практическая конференция

“Теория и практика современных электрохимических производств” (Санкт-Петербург, 2018 г.). Кроме этого, по теме научно-квалификационной работы опубликованы 3 статьи в международных рецензируемых высокорейтинговых журналах (Electrochimica Acta – IF=6.215; Energy Conversion and Management – IF=8.208; Journal of Materials Chemistry A – IF=11.301).

Структура

Научно-квалификационная работа (диссертация) состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы научно-квалификационной работы (диссертации); отражены цель и задачи работы; указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов проведенных исследований; сформулированы положения, выносимые на защиту; отмечен личный вклад автора в работу; дана информация об апробации работы, а также о ее структуре и объеме.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, в котором обозначена роль водорода в мировой энергетике; кратко описаны методы получения водорода и проведен сравнительный анализ их преимуществ и недостатков; показаны отличительные особенности ТОО от щелочных и твердополимерных электролизеров; подробно освещены современные тенденции в области разработки электролитных материалов, предназначенных, в том числе для использования в ТОО.

Вторая глава посвящена методике экспериментальных исследований. В ней подробно описаны технологии получения материалов (электролитов и электродов) и изготовления электрохимических ячеек (симметричных и электролитных), а также методы аттестации и исследования функциональных свойств материалов (порошков и керамических образцов) и электрохимических ячеек.

Технология получения электролитных материалов состава

$BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x) и воздушного электрода состава $Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+\delta}$ (NBN) представлена в **таблице 1**.

Таблица 1 – технология получения функциональных материалов.

Материал	Метод синтеза	Температура синтеза порошков	Температура спекания спрессованных образцов	Особенности
BCZD x	Цитрат-нитратный	1100 °C (5 ч)	1450 °C (5 ч)	0.5 мас.% CuO
NBN			1250 °C (5 ч)	–

В основе технологии изготовления единичных ячеек ТОЭ лежит комбинация метода совместной прокатки пленок (формирование полуэлементов «топливный электрод – электролит») и метода окрашивания (нанесение воздушного электрода на спеченные полуэлементы). Спекание полуэлементов и припекание воздушных электродов проводили в воздушной атмосфере при 1450 и 1100 °C соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для идентификации фазового состава и определения параметров кристаллической решетки синтезированных порошков и спеченных керамических образцов. РФА осуществляли на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (ЦКП “Состав вещества”).

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) применяли для исследования морфологии поверхности и поперечного слома спеченных керамических образцов (индивидуальных и многослойных). РЭМ была выполнена с помощью приборов JSM-5900LV и TESCAN MIRA 3 LMU (ЦКП “Состав вещества”). Оценка среднего размера зерен для газоплотных электролитных материалов была проведена с помощью компьютерной программы ImageJ.

Химическую стабильность исследовали посредством отжига порошков BCZD x в атмосферах водяного пара и CO₂ при 700 °C (5 ч). Химическую совместимость электролита BCZD0.3 с электродными материалами исследовали путем отжига гомогенизированных смесей порошков BCZD0.3 – NiO и BCZD0.3 – NBN в воздушной атмосфере в течение 10 ч при 1450 и 1100 °C соответственно. Фазовый состав порошков устанавливали с помощью РФА.

Для исследования термического поведения и определения ТКЛР спеченных керамических образцов использовали метод дилатометрии. Дилатометрические исследования проводили на дилатометре NETZSCH DIL 402 PC в диапазоне температур 25–900 °С.

Для измерения электропроводности керамических образцов (BCZDx и NBN) использовали четырехзондовый метод на постоянном токе. Измерения проводили с помощью регулятора Zirconia-318 в диапазоне 100–900 °С как в окислительной (воздух), так и восстановительной (водород) атмосферах при различных уровнях влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.1, 0.2$ и 0.3). Электрохимическую импедансную спектроскопию или ЭИС (двухзондовый метод на переменном токе) применяли для разделения общего сопротивления электролитов или электрохимических ячеек на объемные и зернограничные сопротивления или омические и поляризационные сопротивления соответственно). Импедансные исследования были выполнены с помощью потенциостата-гальваностата Amel 2550, синхронизированного с анализатором частотного спектра импеданса MaterialisM 520, и импедансметра Parstat 2273-SVS в диапазоне 150–750 °С в атмосферах как сухого ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$), так и влажного ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) воздуха. Для обработки экспериментально полученных спектров импеданса использовали программное обеспечение ZView 2.

Электрохимическую аттестацию единичных ячеек ТОЭ и CO₂-конвертера осуществляли с помощью методов вольтамперометрии, ЭИС и осциллографии. В качестве приборной базы выступали указанные ранее потенциостат-гальваностат и анализатор частотного спектра импеданса, а также цифровой осциллограф Rigol DS1104Z. Испытание ячеек проводили в широком диапазоне температур (500–750 °С) и напряжений (~0.8–2.0 В). В качестве окислительной атмосферы использовали влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.5), а в качестве восстановительной – влажный H₂ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) или влажный CO₂ ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

Третья глава посвящена исследованию функциональных свойств, главным образом транспортных, сложнооксидных протонпроводящих электролитов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6).

Согласно данным РФА спеченные керамические образцы BCZD x являются однофазными (**рисунок 1**) и обладают структурой типа перовскита с кубической симметрией (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Увеличение концентрации циркония приводит к смещению рефлексов в сторону больших углов и уменьшению параметра элементарной ячейки (a), что свидетельствует о реализации размерного эффекта, связанного с различием в ионных радиусах замещаемого ($r_{Ce^{4+}} = 0.870 \text{ \AA}$) и замещающего ($r_{Zr^{4+}} = 0.720 \text{ \AA}$) катионов.

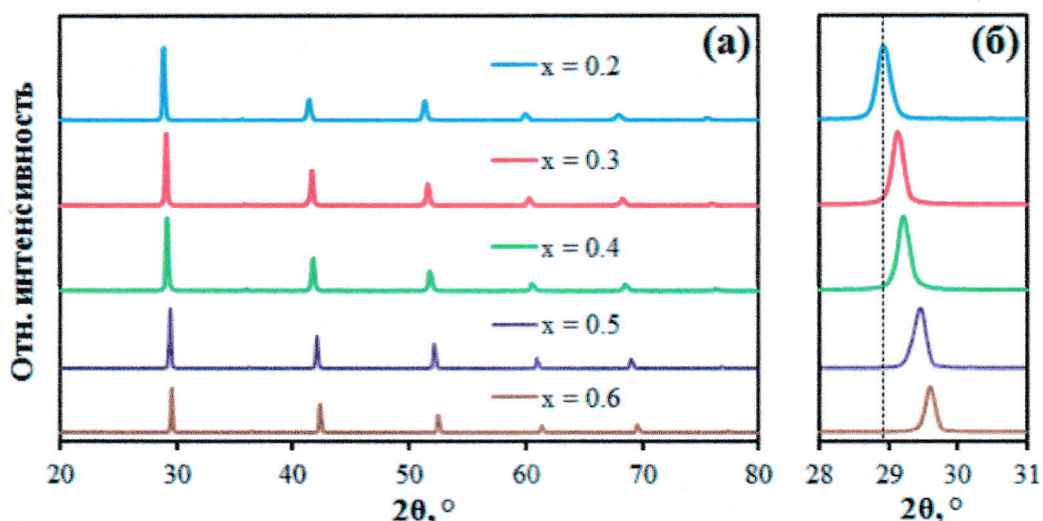


Рисунок 1 – рентгенограммы керамических образцов BCZD x , спеченных при 1450 °С (5 ч) в воздушной атмосфере: во всем (а) и в узком (б) диапазонах углов.

Керамические образцы, спеченные при 1450 °С (5 ч) в воздушной атмосфере, имеют высокие значения относительной плотности (93.8–96.3%). РЭМ также подтверждает наличие у всех образцов достаточно плотной структуры и отсутствие видимых пор и других объемных дефектов (**рисунок 2**). Следует отметить, что отчетливой тенденции между концентрацией циркония, относительной плотностью и размером зерен керамики не выявлено, поскольку их значения варьируются от состава к составу.

Рентгенограммы, полученные после выдержки порошков BCZD x в парах воды (**рисунок 3 (а)**), практически аналогичны таковым для спеченной керамики, что свидетельствует о химической стабильности данных материалов. Однако

устойчивыми к углекислому газу следует считать только материалы с $x = 0.5$ и 0.6 (рисунок 3 (б)), поскольку для остальных выявлено образование различных примесных фаз, вызванное разложением базовой структуры перовскита.

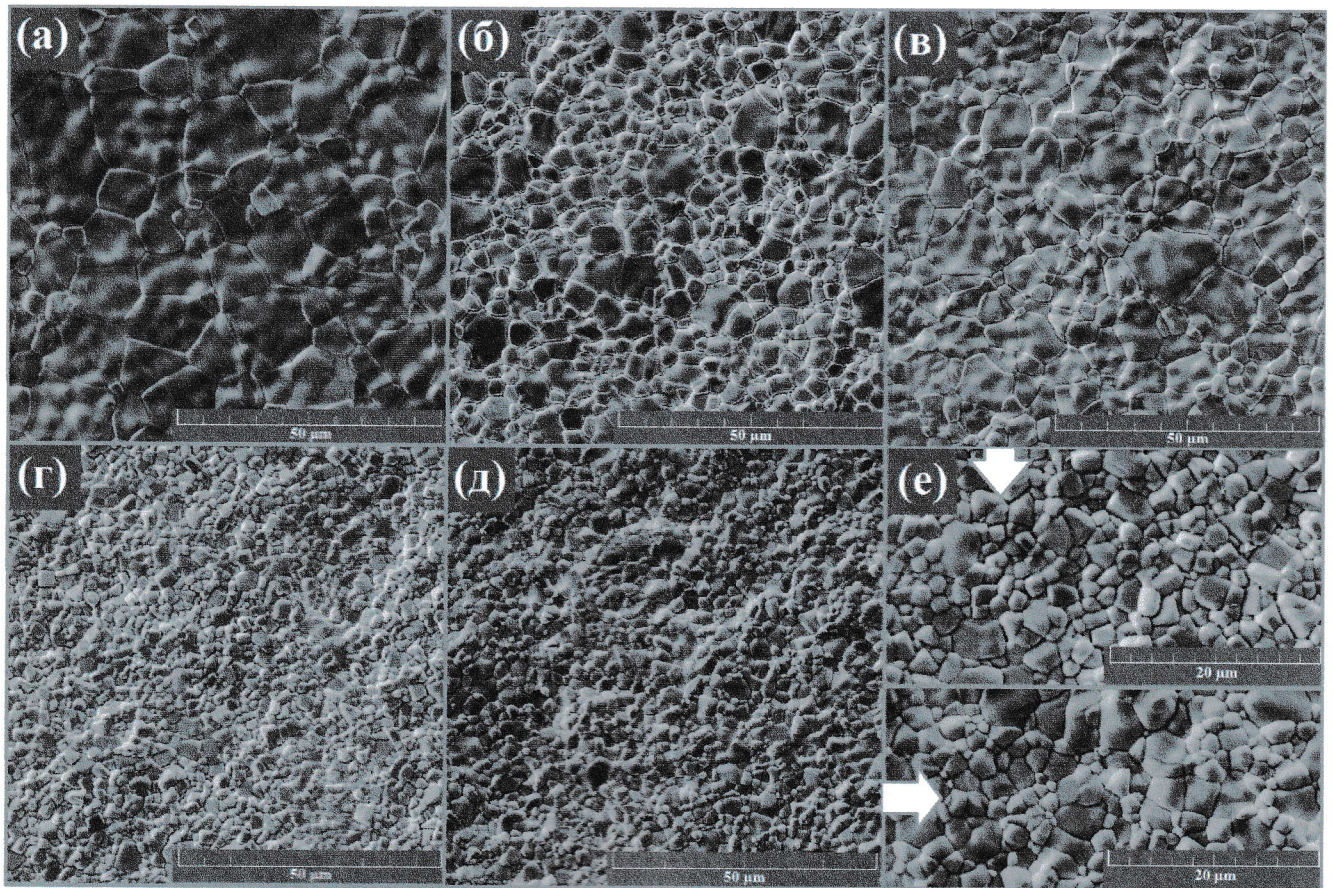


Рисунок 2 – изображения поверхности керамики BCZD x , спеченной при 1450 °С (5 ч) в воздушной атмосфере: $x = 0.2$ (а), $x = 0.3$ (б), $x = 0.4$ (в), $x = 0.5$ (г), $x = 0.6$ (д) и увеличенные изображения поверхности керамики с $x = 0.5$ и 0.6 (е).

Импедансные измерения проводили на симметричных ячейках Ag|BCZD x |Ag во влажном воздухе ($p_{H_2O} = 0.03$) в диапазоне 150–500 °С. Для анализа спектров импеданса (рисунок 4) применяли эквивалентную схему $R_1Q_1 - R_2Q_2 - R_3Q_3$. Параметры R_1 , R_2 и R_3 описывали объемное, зернограничное и поляризационное (или его часть) сопротивления соответственно; Q_1 , Q_2 и Q_3 – элементы постоянной фазы для соответствующих процессов.

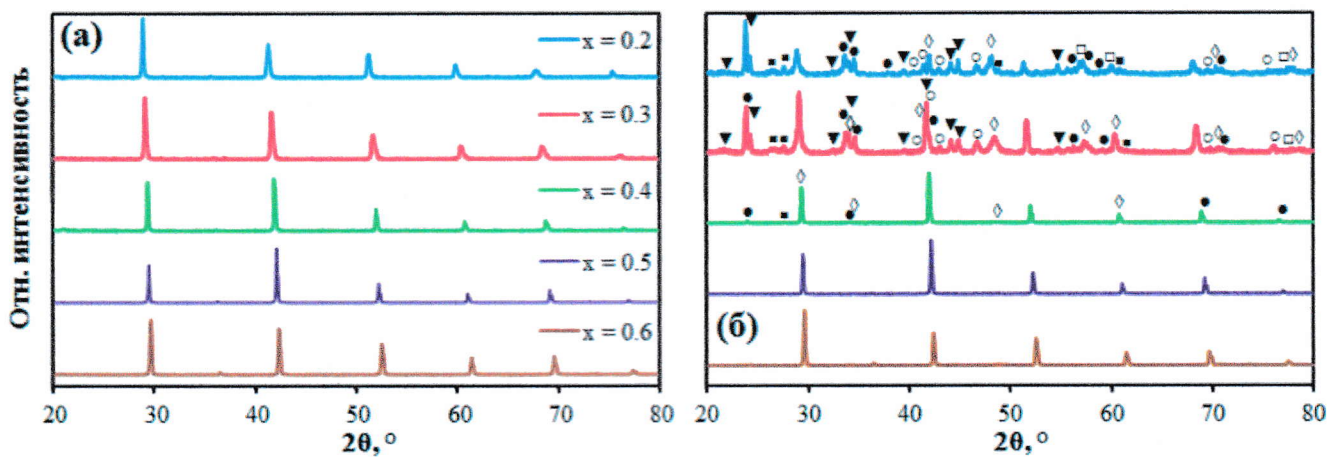


Рисунок 3 – рентгенограммы порошков BCZD_x, выдержанных при 700 °С (5 ч) в парах воды (а) и в CO₂ (б). Маркеры: ▼ (BaCO₃), ○ (Dy₂O₃), □ (BaO), ● (ZrO₂), ■ (CeO₂) и ◇ ((Ce,Zr)O₂).

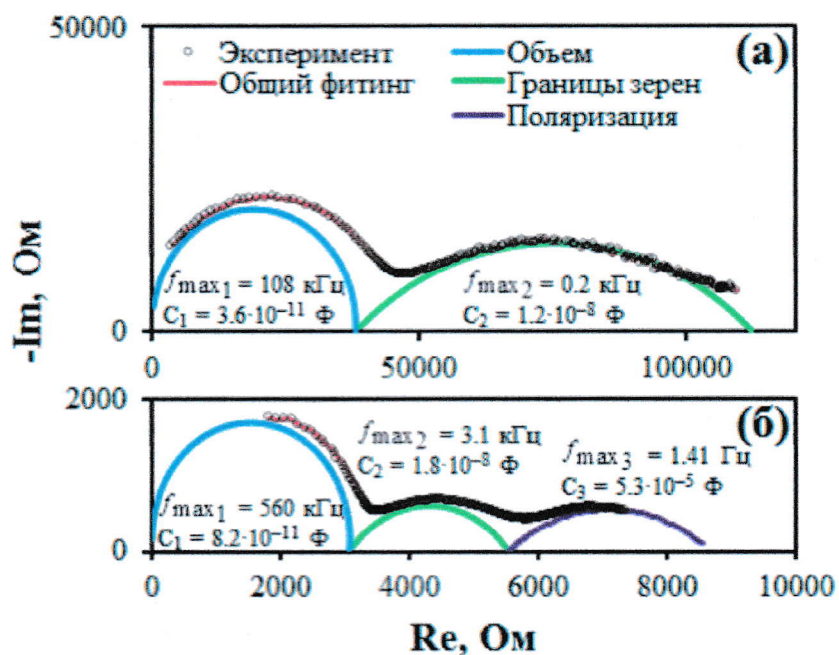


Рисунок 4 – пример фитинга спектра импеданса для BCZD0.5 при 225 °С (а) и 350 °С (б).

Объемная и зернограничная проводимости уменьшаются с ростом концентрации циркония (**рисунок 5 (а, б)**). В случае объемной проводимости ($\sigma_{об}$) это связано со стерическими эффектами [8]. Замещение ионов церия ионами циркония приводит к уменьшению объема элементарной ячейки и ее свободного объема, выполняющего функцию канала миграции ионов кислорода. Что касается зернограничной проводимости ($\sigma_{з.г.}$), то ее изменение определяется изменением

среднего размера зерен керамики в виду полной симбатности этих зависимостей (рисунок 5 (г)). Следует отметить, что значения энергии активации $\sigma_{з.г.}$ существенно выше, чем таковые для $\sigma_{об}$ из-за явных транспортных затруднений на границах зерен (рисунок 5 (в)). Общая проводимость Се-обогащенных материалов определяется $\sigma_{об}$, но с переходом к Zr-обогащенным тенденция меняется и доминирующей становится $\sigma_{з.г.}$ (рисунок 6).

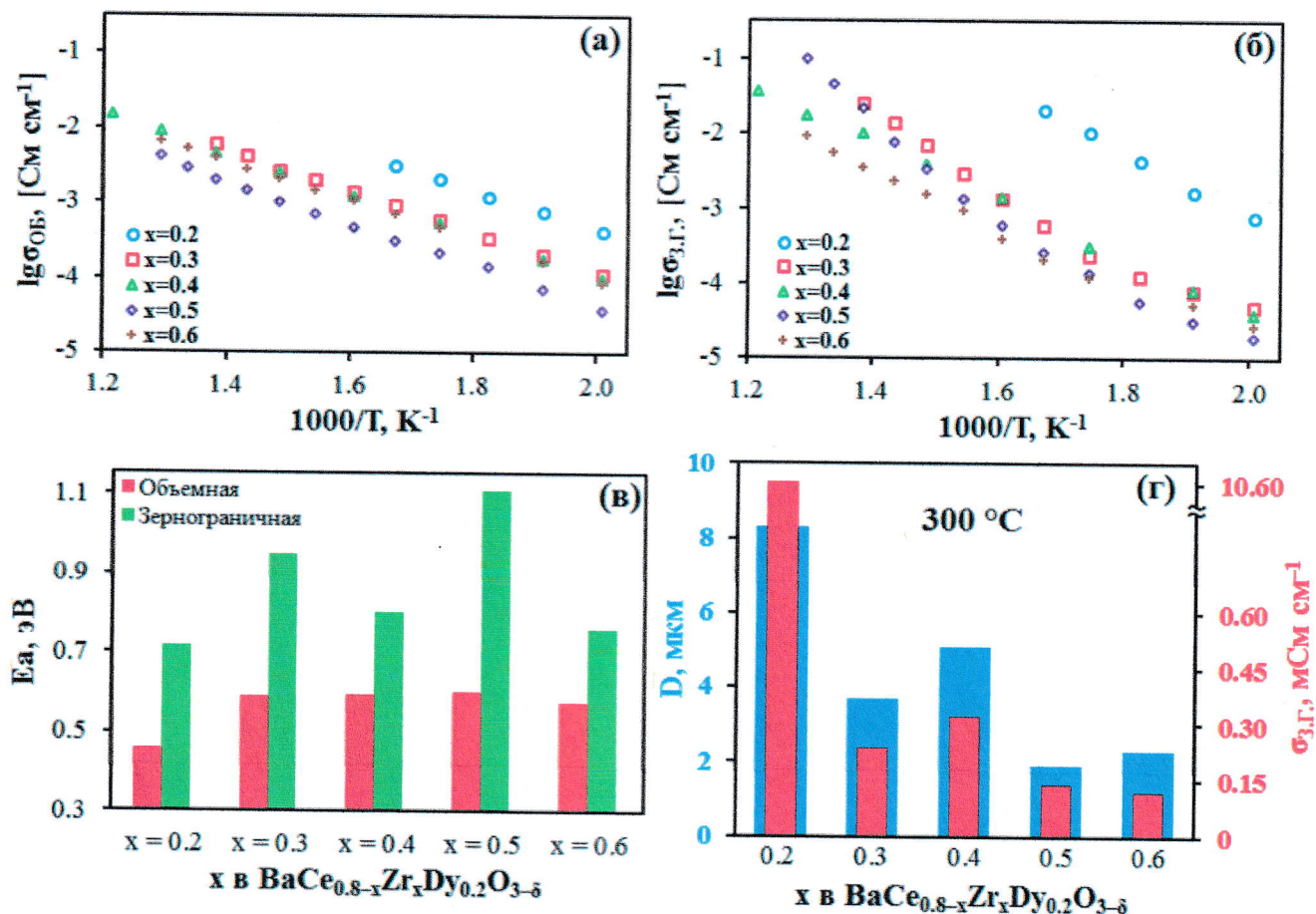


Рисунок 5 – транспортные характеристики BCZD_x во влажном воздухе (pH₂O = 0.03): температурные зависимости объемной проводимости (а), зернограничной проводимости (б), а также их энергии активации (в); взаимосвязь между средним размером зерен керамики и ее зернограничной проводимостью (г).

Общая проводимость BCZD_x в высокотемпературном диапазоне также уменьшается при увеличении концентрации циркония как в окислительной, так и восстановительной атмосферах (рисунок 7). Однако проводимость во влажном воздухе больше, чем таковая во влажном водороде практически во всем

исследуемом диапазоне температур, при этом разница между проводимостями увеличивается с ростом концентрации циркония. Это указывает на то, что Zr-обогащенные материалы обладают большим вкладом электронной проводимости, чем Ce-обогащенные. Это противоречит широко устоявшемуся мнению, поскольку считается, что материалы на основе BaZrO_3 являются более привлекательными протонными проводниками, чем материалы на основе BaCeO_3 с точки зрения их объемных транспортных свойств [9]. Также следует отметить, что Zr-обогащенные материалы демонстрируют более низкую способность к гидратации, нежели Ce-обогащенные (рисунок 8), поскольку их проводимость в водородной атмосфере заметно увеличивается с ростом $p\text{H}_2\text{O}$.

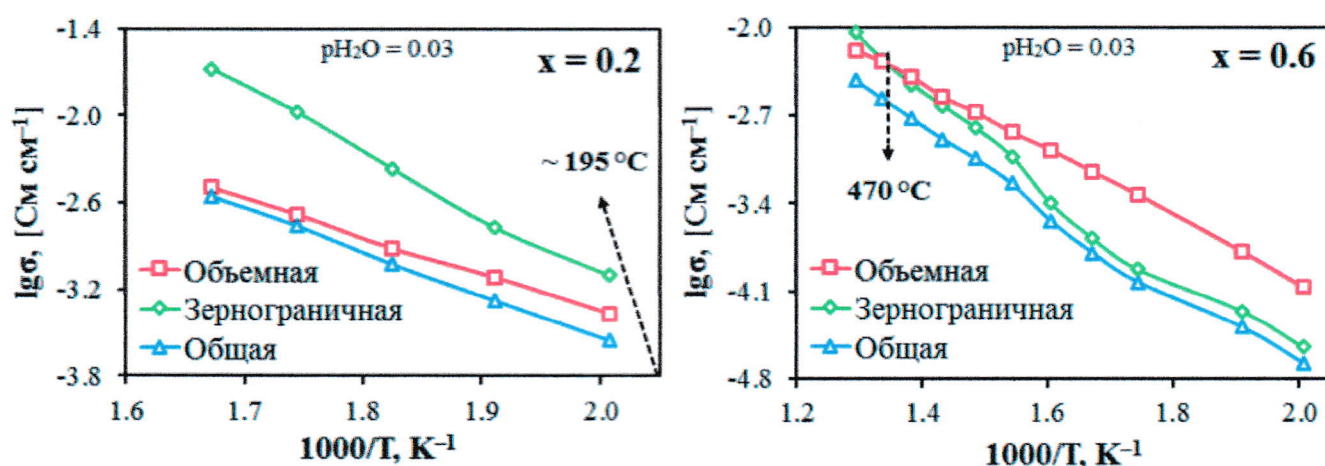


Рисунок 6 – объемная, зернограничная и общая проводимости керамики BCZDx во влажном воздухе. На графиках указаны температуры (в том числе, оценочные), при которых объемная и зернограничная проводимости равны.

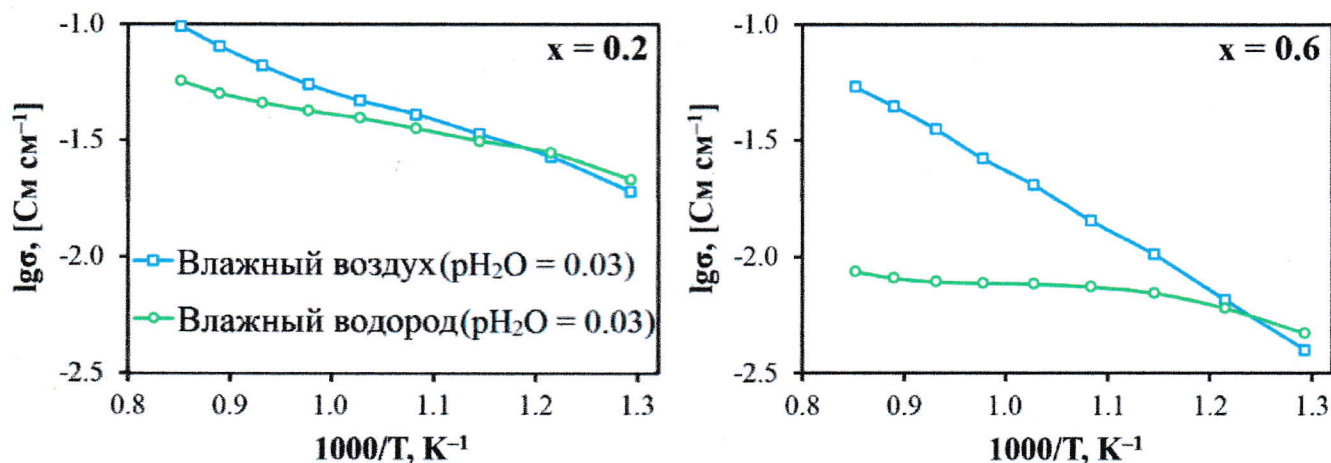


Рисунок 7 – общая проводимость BCZDx в различных атмосферах.

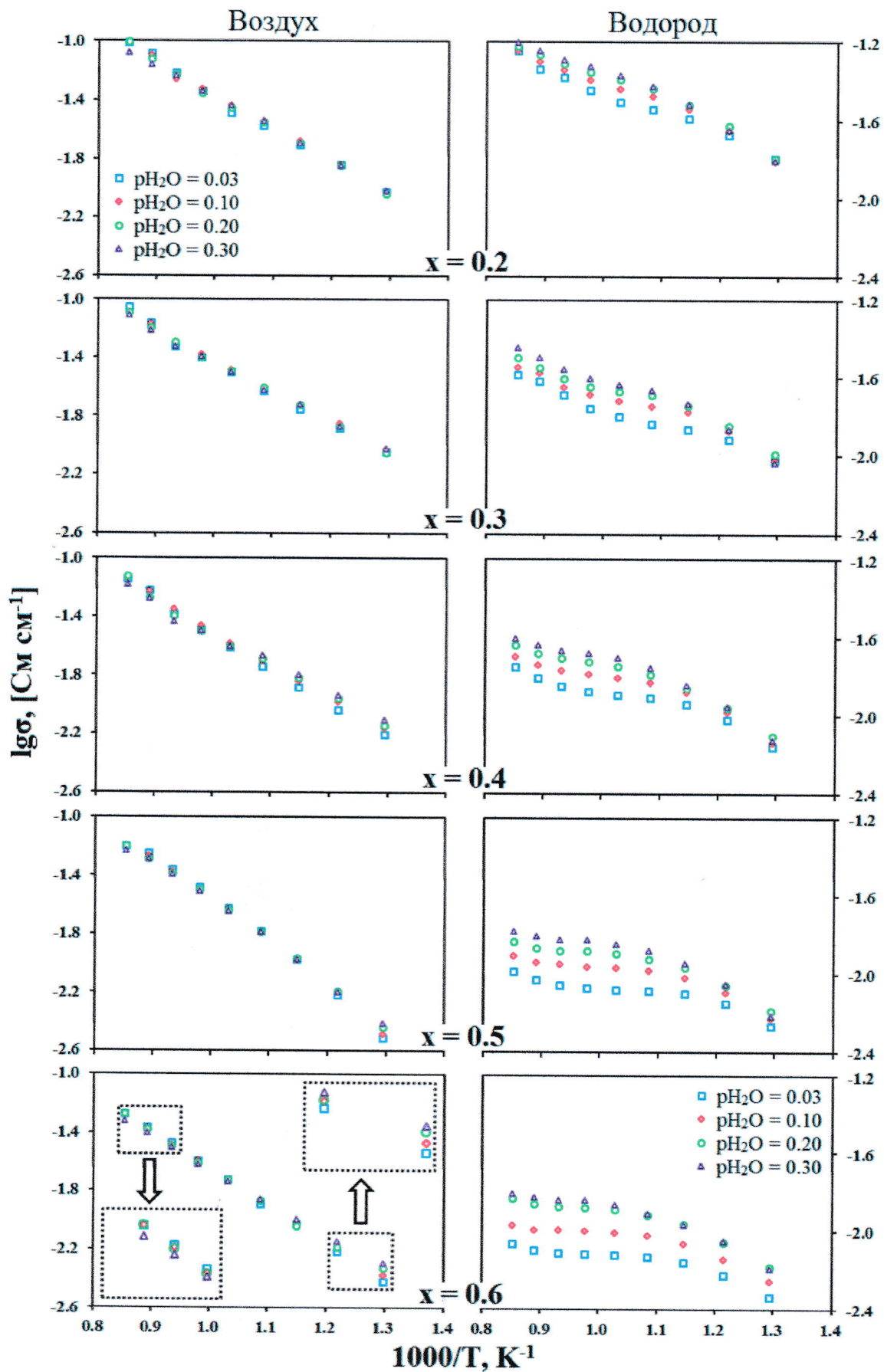


Рисунок 8 – температурные зависимости общей проводимости керамики BCZD_x в окислительной и восстановительной атмосферах при различных p_{H_2O} .

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод, что функциональные свойства BCZDx значительно изменяются с ростом концентрации циркония (рисунок 9), поэтому выбор состава материала зависит от области и условий его применения. В качестве электролита для пароводяного электролизера и CO₂-конвертера были выбраны BCZD0.3 и BCZD0.5 соответственно. Первый из них совмещает в себе высокую химическую стабильность в отношении паров воды и хорошие транспортные характеристики, а второй обладает, наряду с удовлетворительными электролитическими свойствами, приемлемой химической устойчивостью к CO₂.

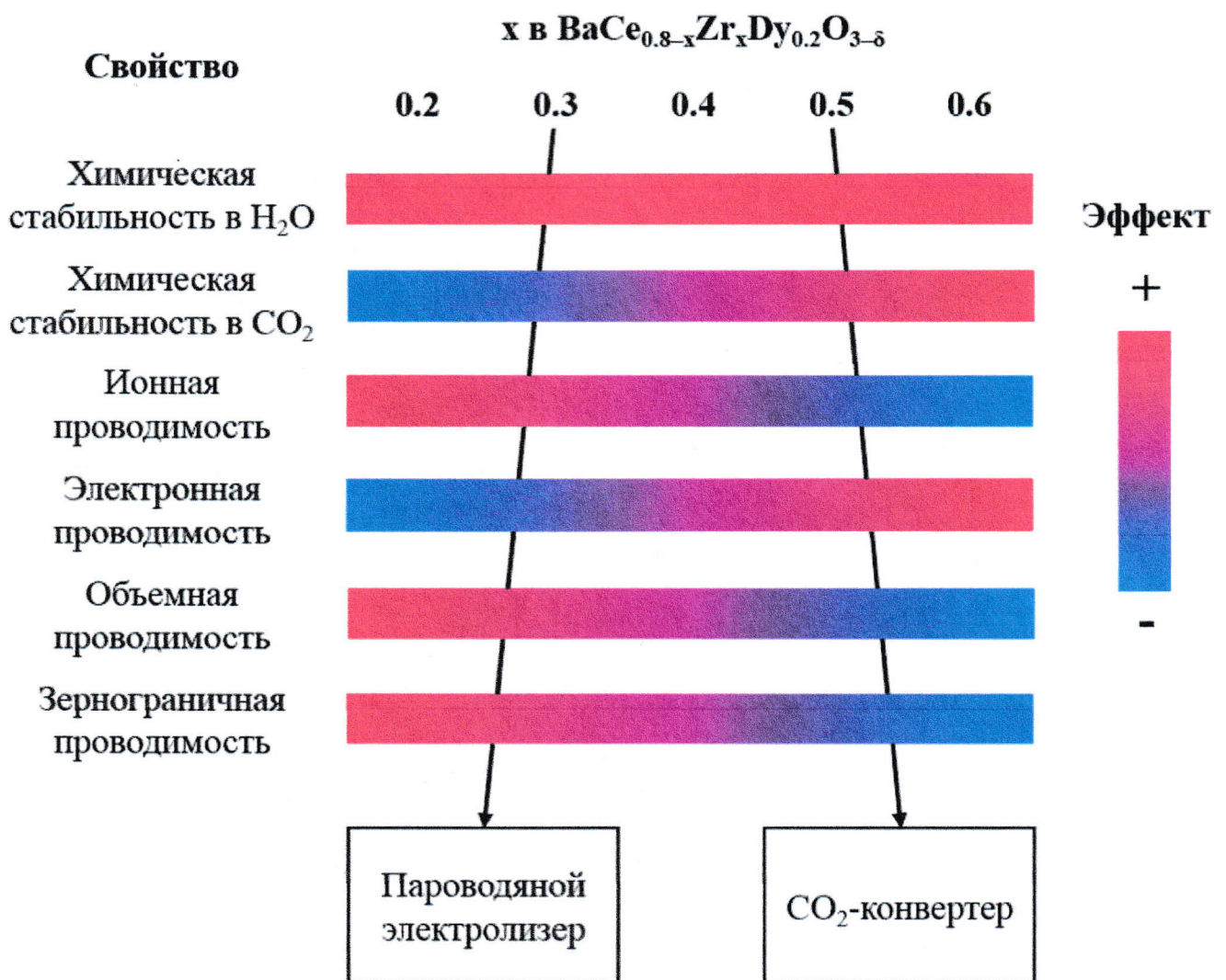


Рисунок 9 – схематичная взаимосвязь между составом материалов BCZDx и их функциональными свойствами.

В четвертой главе представлены результаты физико-химической и электрохимической аттестации воздушного электрода NBN, а также испытания единичной ячейки ТОЭ типа NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 при различных температурах (500–750 °С), напряжениях (~0.8–2.0 В) и парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03, 0.3$ и 0.5).

РФА установлено, что NBN является однофазным и обладает структурой каменной соли с орторомбической симметрией ($Fmmm$).

Общая проводимость никелита в диапазоне используемых при испытании единичной ячейки ТОЭ температур составляет 118–96 См см⁻¹, что вполне достаточно для его успешного применения.

Исследование электрохимического поведения никелитного электрода проводили на симметричной ячейке типа NBN|BCZD0.3|NBN в диапазоне 500–750 °С как в сухом ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-4}$), так и влажном ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) воздухе. Фитинг спектров импеданса осуществляли в соответствии с эквивалентной схемой $L - R_{\text{OM}} - R_{\text{вч}}Q_{\text{вч}} - R_{\text{сч}}Q_{\text{сч}} - R_{\text{нч}}Q_{\text{нч}}$. Параметр L выступает в качестве индуктивного элемента, R_{OM} обозначает омическое сопротивление электролита. Параметры $R_{\text{вч}}$, $R_{\text{сч}}$ и $R_{\text{нч}}$ представляют собой поляризационные сопротивления высокочастотного, среднечастотного и низкочастотного процессов соответственно; $Q_{\text{вч}}$, $Q_{\text{сч}}$ и $Q_{\text{нч}}$ – соответствующие постоянные фазовые элементы. Высокочастотный процесс связан с переносом заряда на границе раздела фаз электрод/электролит [10], среднечастотный процесс обусловлен диссоциацией адсорбированного кислорода и его объемной и поверхностной диффузией в электроде [11], а к низкочастотному процессу обычно относят адсорбцию и газофазную диффузию [12]. Общее поляризационное сопротивление NBN электрода и его составляющие для сухого и влажного воздуха практически одинаковы (рисунок 10), что свидетельствует об отсутствии ухудшения электрохимических свойств никелита при увлажнении воздуха, тогда как для других электродных материалов наблюдалась обратная закономерность [11,13].

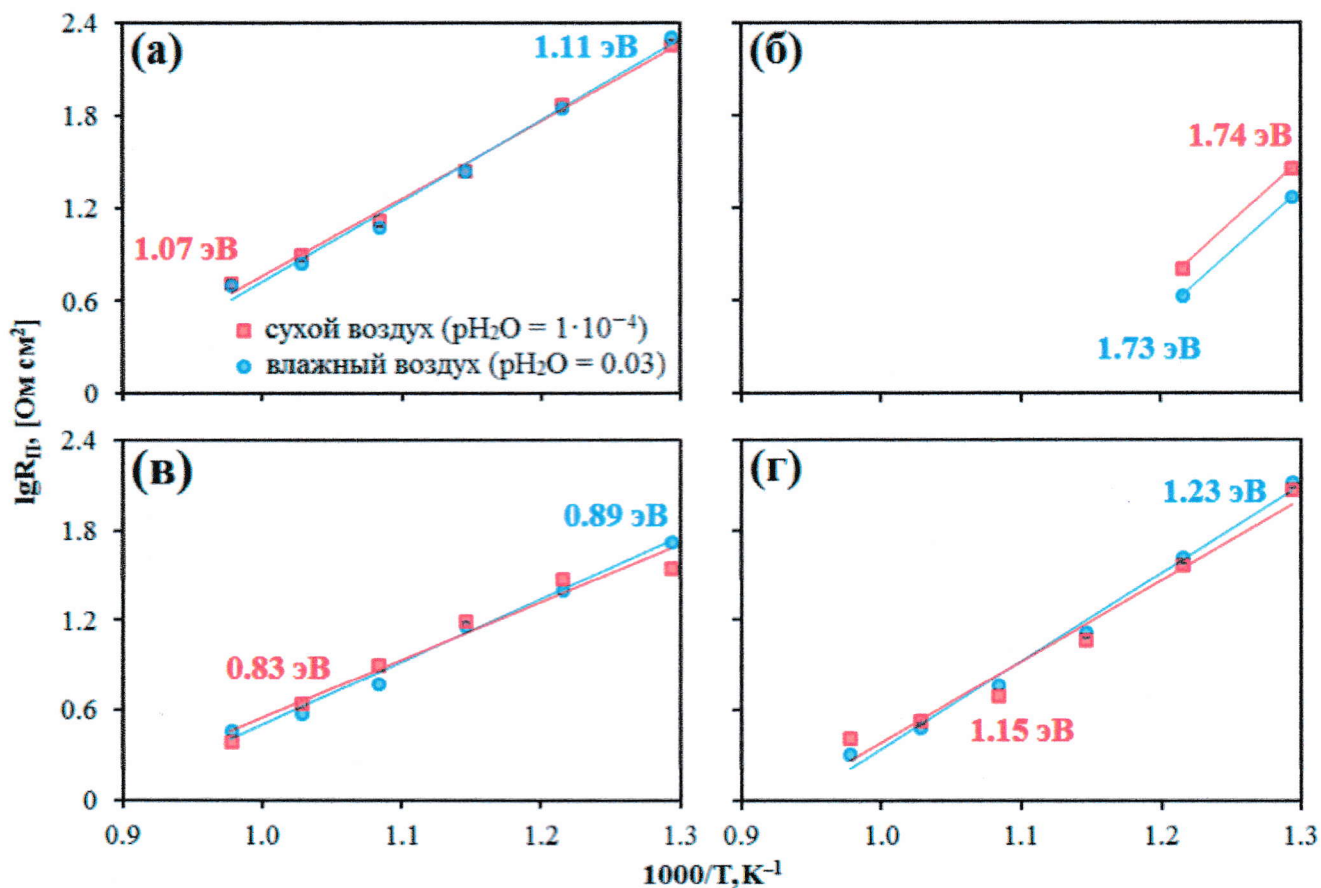


Рисунок 10 – температурные зависимости общего поляризационного сопротивления (а) и его высокочастотного (б), среднечастотного (в) и низкочастотного (г) процессов при различной влажности атмосферы.

Перед непосредственным изготовлением единичной ячейки ТОЭ была исследована химическая и термическая совместимость ее функциональных материалов (**рисунок 11**). РФА не зафиксировал формирования дополнительных рефлексов, соответствующих примесным фазам, а также заметного смещения основных рефлексов, что указывает на отсутствие химического взаимодействия между компонентами прокаленных смесей. Все дилатометрические кривые имеют практически линейный вид, за исключением кривой электролита, для которой наблюдается перегиб, связанный с эффектом структурной деформации или т.н. химической деформации. Несмотря на это, значения ТКЛР функциональных материалов близки, что свидетельствует об их термической совместимости.

Единичная ячейка ТОЭ представляет собой комбинацию нескольких слоев (**рисунок 12**): анодного (NBN) толщиной ~ 30 мкм, электролитного (BCZD0.3)

~15 мкм, функционального катодного (55NiO–45BCZD0.3) ~30 мкм и несущего катодного (60NiO–40BCZD0.3) ~315 мкм. Следует отметить, что все слои обладают хорошей адгезией без наличия протяженных дефектов типа растрескиваний и отслаиваний.

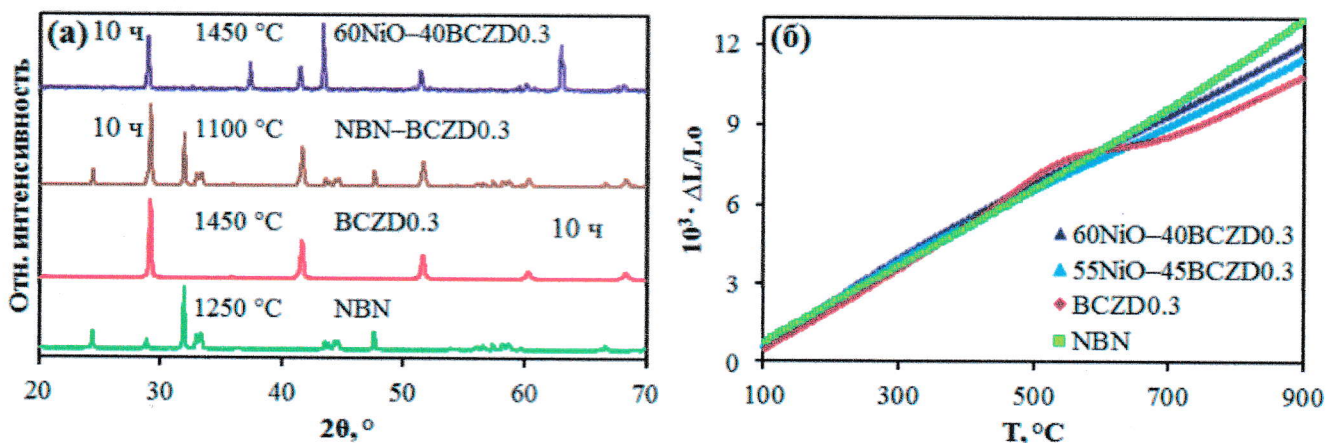


Рисунок 11 – рентгенограммы прокаленных смесей порошков (а) и относительного изменения линейных размеров функциональных материалов в режиме нагрева (б).

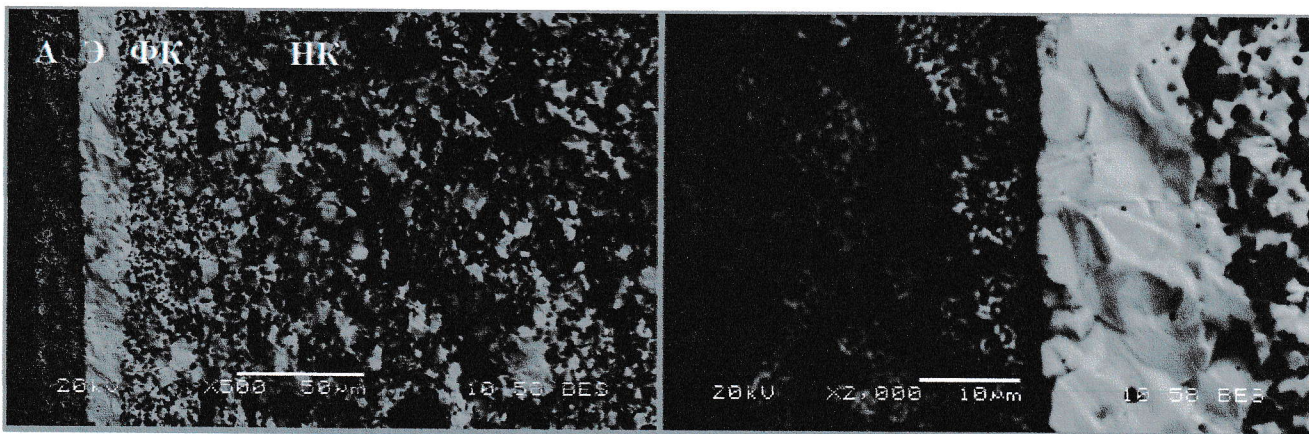


Рисунок 12 – изображения поперечного слома единичной ячейки ТОЭ NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 при различных увеличениях: А – анод, Э – электролит, ФК – функциональный катод, НК – несущий катод.

Результаты вольтамперных измерений и теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) для единичной ячейки ТОЭ приведены на **рисунке 13**. Из приведенных зависимостей видно, что плотность тока (i) и, следовательно, j_{H_2} повышаются с ростом температуры. Например, i увеличивается от 0.5 до

2.1 А см⁻² при повышении температуры от 500 до 750 °С (U = 2 В); при этом jH₂ увеличивается с 3.6 до 14.5 мл см⁻² мин⁻¹. Причиной этого является уменьшение общего сопротивления единичной ячейки (**рисунок 14 (а)**), что, в свою очередь, объясняется температурно-активационными процессами электропереноса.

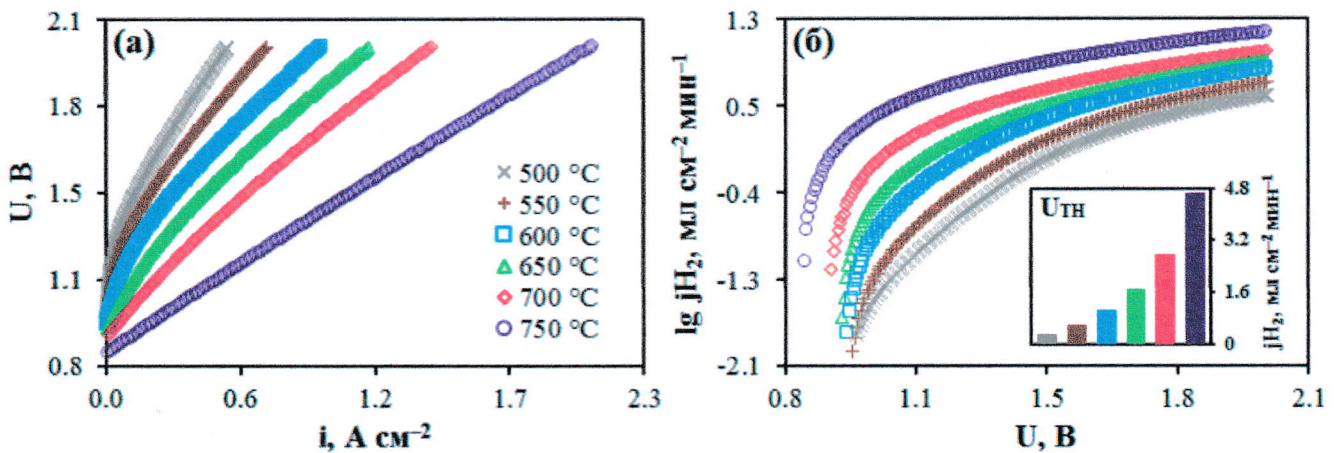


Рисунок 13 – вольтамперные кривые (а) и теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б) единичной ячейки ТОЭ NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 в условиях: влажный воздух (pH₂O = 0.3)/влажный H₂ (pH₂O = 0.03).

Анализируя зависимости, представленные на **рисунке 14 (б)**, можно выделить два температурных диапазона, характеризующихся различным поведением проводимости электролита: 500–700 °С – линейный рост; 700–750 °С – резкое увеличение. Первый диапазон соответствует ионной проводимости, которая повышается с ростом приложенного напряжения, а второй диапазон обусловлен увеличением электронной проводимости p-типа, реализуемой в окислительных условиях. Что касается поляризационного сопротивления электродов (**рисунок 14 (в)**), то оно значительно уменьшается с ростом приложенного напряжения, начиная с 675 °С.

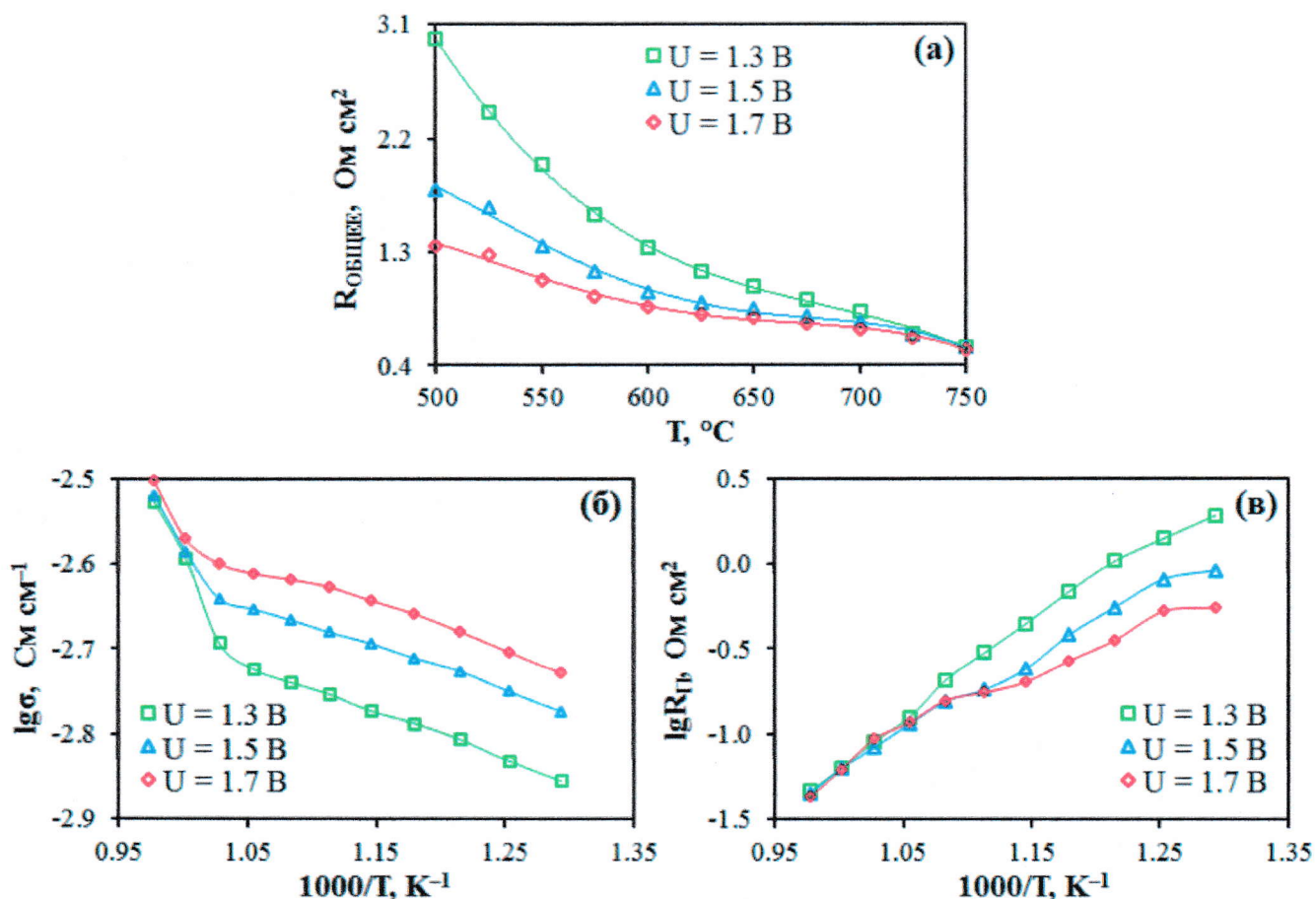


Рисунок 14 – температурные зависимости общего сопротивления единичной ячейки ТОЭ $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ (а), проводимости электролита (б) и поляризационного сопротивления электродов (в) в условиях: влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)/влажный H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

Электрохимические характеристики единичной ячейки ТОЭ демонстрируют положительную динамику при увеличении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве (таблица 2). Рост плотности тока обусловлен снижением главным образом омического сопротивления электролита. Очевидно, что повышение проводимости электролита происходит за счет повышения его протонной проводимости и снижения дырочной; заполнение кислородных вакансий парами воды приводит не только к образованию протонных носителей заряда (реакция (1)), но и к затруднению формирования электронных дырок (реакция (2)). Таким образом, увеличение влажности анодного пространства ТОЭ является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств электролита BCZD0.3, особенно его протонного транспорта.

Таблица 2 – электрохимические характеристики единичной ячейки ТОО NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 при 750 °С и 1.3 В в условиях: влажный воздух (рН₂O = 0.03, 0.3 и 0.5)/влажный Н₂ (рН₂O = 0.03).

рН ₂ O на аноде	i, А см ⁻²	R _{ом} , Ом см ²	R _п , Ом см ²	R _{общее} , Ом см ²
0.03	0.665	0.546	0.049	0.595
0.3	0.768	0.509	0.046	0.555
0.5	0.812	0.501	0.042	0.543
Относительное изменение: 0.03→0.5, %	+ 22.7	- 8.2	- 14.3	- 8.7



где V_O^{**} – кислородная вакансия, O_O^x – ион кислорода в своем узле, OH_O^* – протонный дефект, h^* – электронная дырка.

В пятой главе представлены результаты испытания единичной ячейки CO₂-конвертера типа NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 при 700 °С и различных напряжениях (~0.8–1.6 В), парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве (рН₂O = 0.01, 0.1, 0.2 и 0.3) и парциальных давлениях углекислого газа в катодном пространстве (рCO₂ = 0, 0.5, 0.7, 0.8 и 0.9).

Толщина электролитной мембраны единичной ячейки составляет ~50 мкм (рисунок 15), однако следует отметить, что такая толщина была выбрана специально для того, чтобы предотвратить смешивание анодной и катодной газовых сред и свести к минимуму влияние паразитного электронного тока на производительность CO₂-конвертера [14].

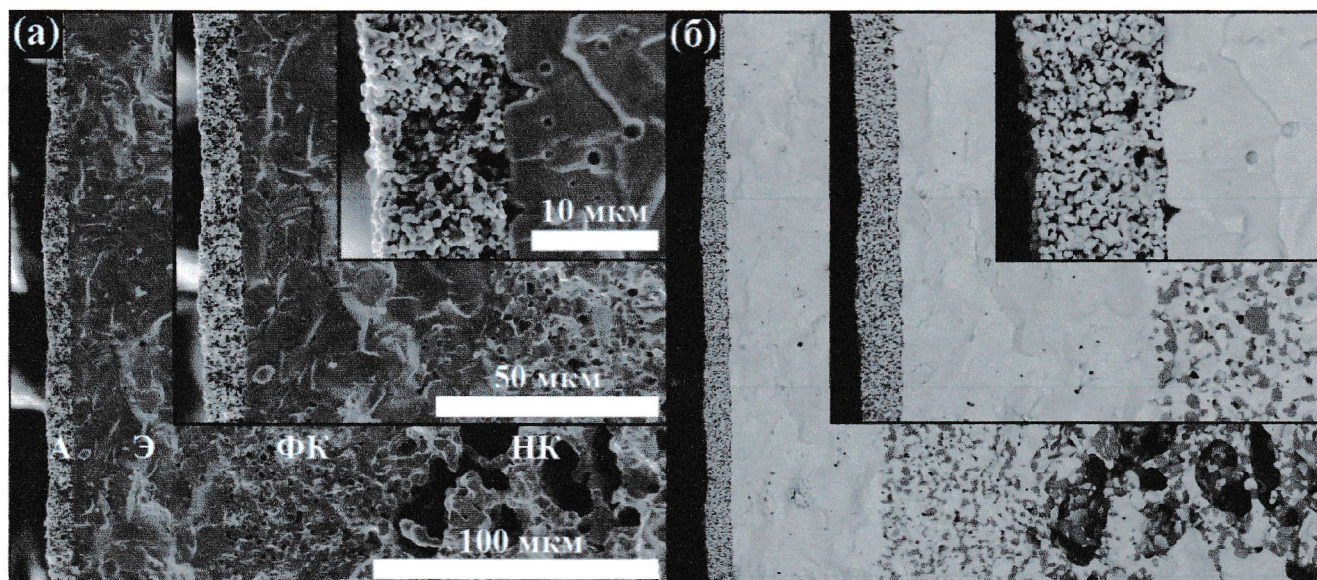


Рисунок 15 – изображения поперечного слома единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при различных увеличениях в режиме вторичных (а) и обратно-рассеянных электронов (б): А – анод, Э – электролит, ФК – функциональный катод, НК – несущий катод.

Результаты вольтамперных измерений и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) для единичной ячейки CO_2 -конвертера представлены на **рисунке 16**. Плотность тока (i) и j_{H_2} уменьшаются с ростом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве. Так, например, i уменьшается с 1.17 до 1.08 A cm^{-2} при повышении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0.01 до 0.3 ($U = 1.6 \text{ В}$). Однако рост p_{CO_2} в катодном пространстве приводит к совершенно противоположному результату. В частности, наблюдается значительное увеличение плотности тока: 1.08 и 1.24 A cm^{-2} при p_{CO_2} равном 0 и 0.9 соответственно ($U = 1.6 \text{ В}$).

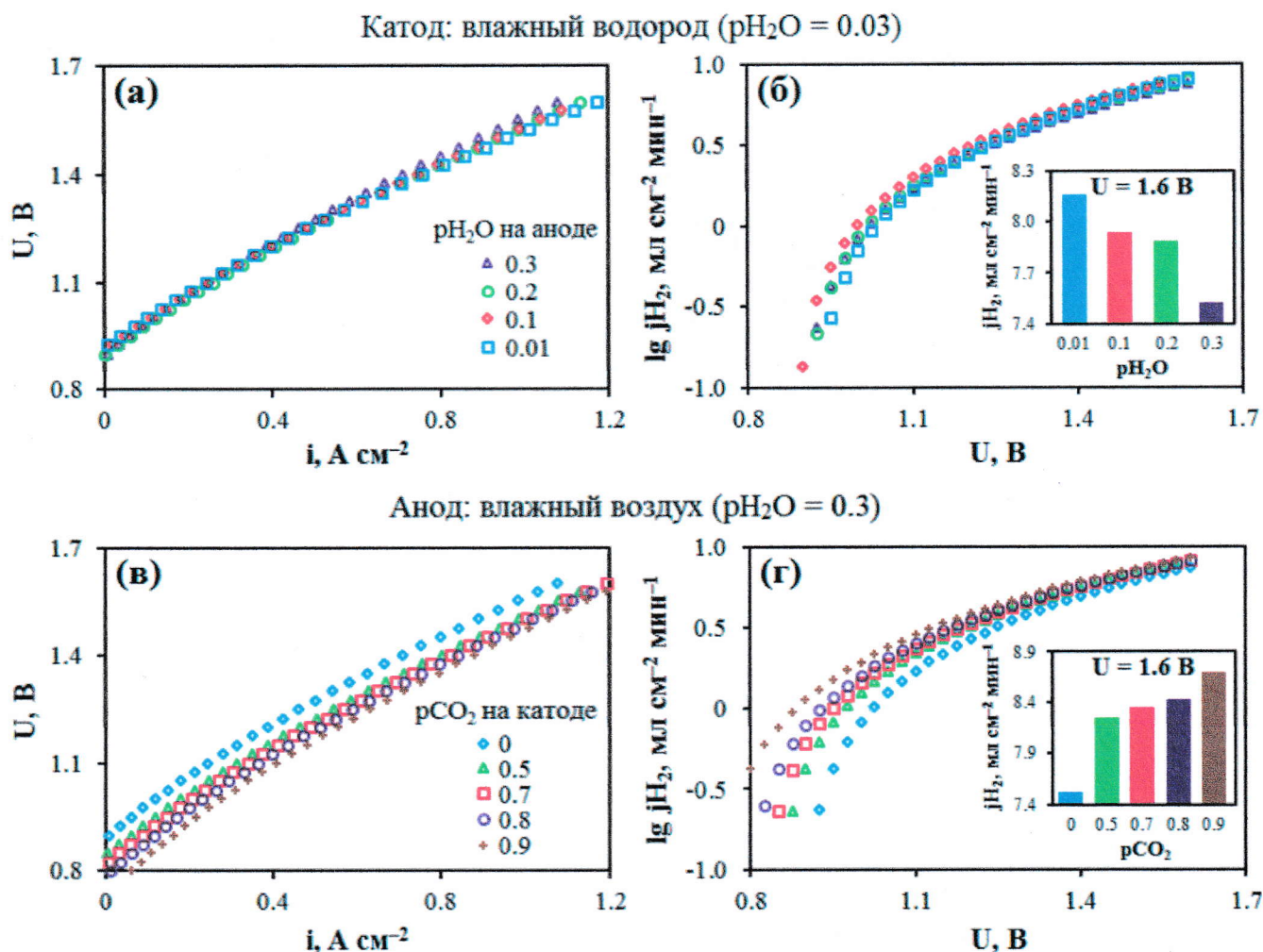


Рисунок 16 – вольтамперные кривые (а, в) и теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б, г) для единичной ячейки CO_2 -конвертера $NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5$ в зависимости от p_{H_2O} в анодном (а, б) и p_{CO_2} в катодном (в, г) пространствах.

Как омическое, так и поляризационное сопротивления единичной ячейки CO_2 -конвертера уменьшаются с ростом приложенного напряжения (**рисунок 17**). Причиной этого, как и в случае единичной ячейки ТОО $NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3$, является увеличение подвижности носителей заряда; приложенное напряжение, таким образом, действует как электродвижущая сила. Общее сопротивление единичной ячейки (**рисунок 18**) изменяется главным образом за счет изменения поляризационной составляющей, а не омической, поскольку последняя, независимо от газового состава атмосферы в анодном и катодном пространствах, имеет практически одинаковые значения.

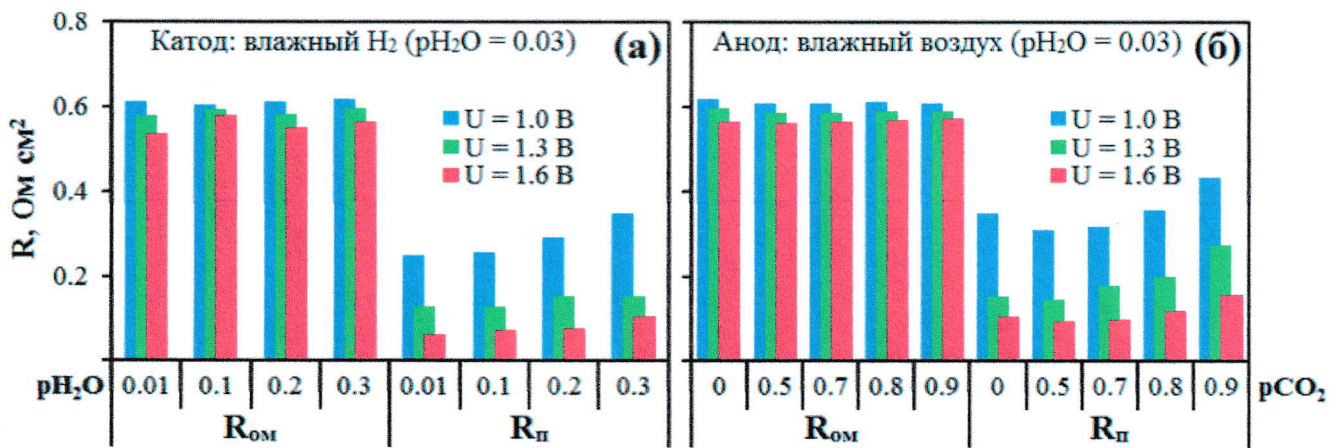


Рисунок 17 – омические и поляризационные сопротивления единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 в зависимости от pH₂O в анодном (а) и pCO₂ в катодном (б) пространствах при различных приложенных напряжениях.

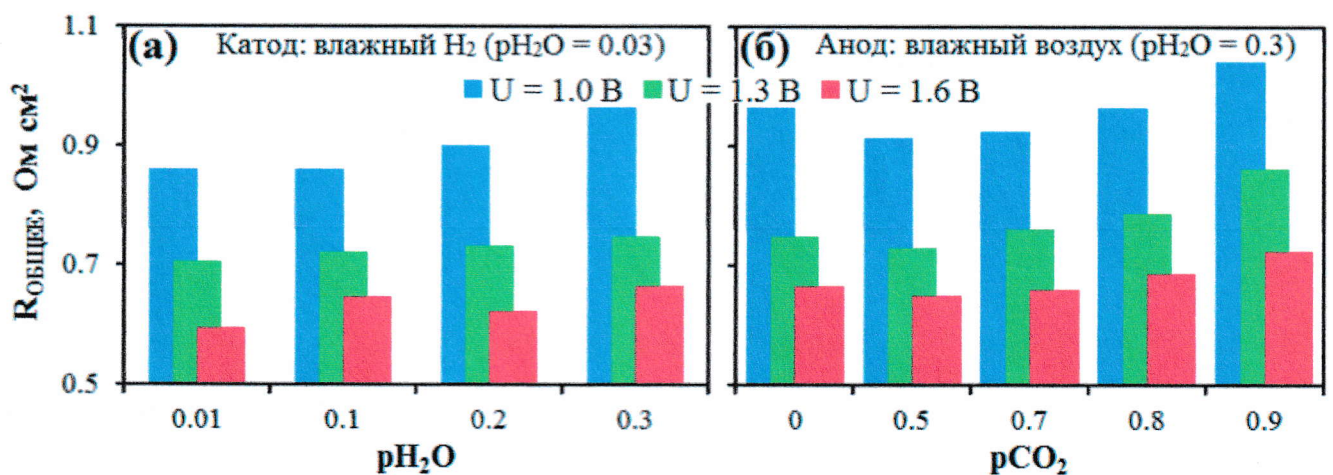


Рисунок 18 – общее сопротивление единичной ячейки CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 в зависимости от pH₂O в анодном (а) и pCO₂ в катодном (б) пространствах при различных приложенных напряжениях.

Поляризационное сопротивление электродов значительно увеличивается во всем диапазоне изменения pH₂O в анодном пространстве (**рисунок 17 (а)**). Вероятно, это связано с конкурентным влиянием процессов обмена кислорода и паров воды [15,16], которое было выявлено для многих кислородных электродов электрохимических устройств на основе протонпроводящих электролитов. Тем не менее, единичная ячейка CO₂-конвертера демонстрирует довольно низкие значения поляризационного сопротивления электродов (не более 0.15 Ом см² при

1.3 В). Что касается поляризационного сопротивления электродов в условиях, когда изменяется газовый состав катодного пространства, то оно сначала уменьшается в диапазоне p_{CO_2} от 0 до 0.5, а затем начинает непрерывно увеличиваться (рисунок 17 (б)).

Анализируя данные, представленные в таблице 3, можно отметить, что равновесное $p_{\text{H}_2\text{O}}$ сильно возрастает, когда влажная смесь CO_2 и H_2 подается в катодное пространство. Дальнейшее увеличение p_{CO_2} приводит к снижению равновесного $p_{\text{H}_2\text{O}}$ до 0.109, что, по-прежнему больше, нежели $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в исходной газовой смеси. Увеличение равновесного $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в катодном пространстве приводит к росту концентрации протонных носителей заряда, при этом протоны, формирующиеся в приповерхностной области электролита, способны восстанавливать CO_2 (реакция (3)), независимо от протонов, образующихся в результате электрохимического процесса на аноде (реакция (4)).

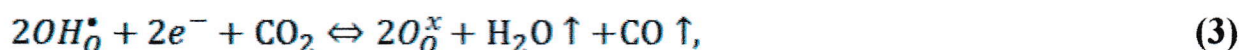


Таблица 3 – равновесные парциальные давления газовых компонентов в зависимости от исходного состава газовой смеси в катодном пространстве.

Парциальные давления компонентов исходной газовой смеси			Равновесные парциальные давления			
H_2O	H_2	CO_2	H_2O	H_2	CO_2	CO
0.03	0.970	–	0.03	0.970	–	–
	0.485	0.485	0.235	0.280	0.280	0.205
	0.291	0.679	0.205	0.116	0.504	0.175
	0.194	0.776	0.166	0.058	0.640	0.136
	0.097	0.873	0.109	0.018	0.794	0.079

Несмотря на то, что равновесное $p_{\text{H}_2\text{O}}$ уменьшается с ростом p_{CO_2} в исходной газовой смеси, плотность тока непрерывно повышается. Очевидно, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.109$ вполне достаточно для достижения предела гидратации электролита

BCZD0.5 и, следовательно, его максимальной протонной проводимости.

Электрохимическое восстановление CO_2 является кинетически менее благоприятным процессом по сравнению с процессом электрохимического восстановления воды ввиду значительного ухудшения электродных характеристик. Так, например, при U_{TH} параметр $R_{\text{вч}}$, отвечающий за процесс переноса заряда на границе раздела фаз электрод/электролит, увеличивается во всем диапазоне изменения $p\text{CO}_2$, тогда как параметр $R_{\text{сч}}$, соответствующий процессу диссоциации адсорбированных молекул и их объемной, и поверхностной диффузии, качественно повторяет поведение общего поляризационного сопротивления электродов (рисунок 19). Все вышесказанное в совокупности указывает на наличие корреляции не только между $p\text{CO}_2$ и равновесным $p\text{H}_2\text{O}$, но и между $p\text{CO}_2$ и $R_{\text{сч}}$.

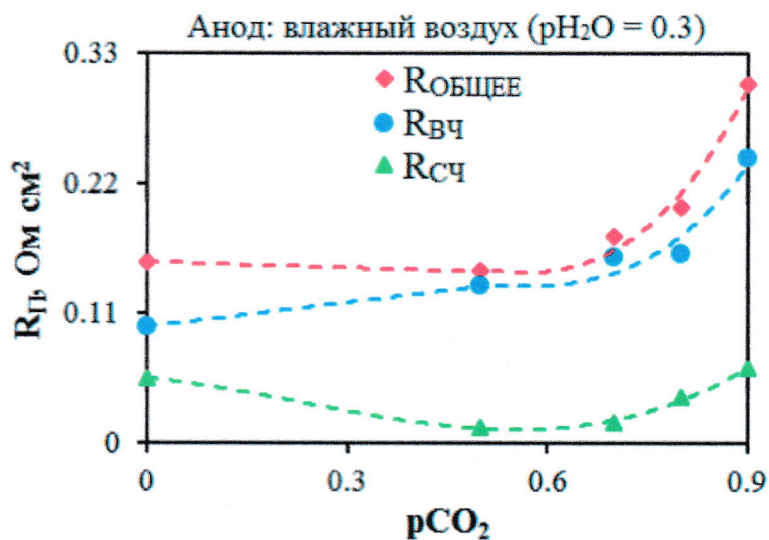


Рисунок 19 – общее поляризационное сопротивление электродов и его составляющие в зависимости от $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве при U_{TH} .

За время проведения кратковременных испытаний единичной ячейки CO_2 -конвертера (10 ч при $700\text{ }^\circ\text{C}$, 1.6 В и $p\text{CO}_2 = 0.5$) плотность тока уменьшилась с 1.176 до 1.116 A см^{-2} , что соответствует степени деградации $\sim 1.3\%$.

В разделе **Заключение** отображены выводы и рекомендации по результатам исследований, проведенных в рамках научно-квалификационной работы.

ВЫВОДЫ

В рамках научно-квалификационной работы получены в однофазном и газоплотном виде протонпроводящие электролиты состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{ CuO}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZD x), исследованы их функциональные свойства, главным образом транспортные, испытаны единичные ячейки ТОЭ и CO_2 -конвертера на основе выбранных электролитов и определены особенности их эффективного использования. К наиболее важным результатам можно отнести следующие:

1. Увеличение концентрации циркония в BCZD x приводит к изменению кристаллической структуры (уменьшение параметра элементарной ячейки a при несменяемости симметрии (кубическая -- $Pm\bar{3}m$)), микроструктуры (уменьшение среднего размера зерен керамики на фоне сохранения высокой относительной плотности), химической стабильности (повышение устойчивости к CO_2) и параметров электропереноса (снижение объемной и зернограничной проводимостей, снижение ионной проводимости и повышение электронной проводимости в окислительных условиях и уменьшение гидратационной способности).

2. Изготовлены и испытаны единичные ячейки ТОЭ и CO_2 -конвертера, в основе которых лежит комбинация химически и термически совместимых функциональных материалов, включая воздушный электрод NBN ($\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) и протонпроводящие электролиты: BCZD0.3 ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) толщиной ~ 15 мкм и BCZD0.5 ($\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) толщиной ~ 50 мкм. Используя методы вольтамперометрии, осциллографии и электрохимической импедансной спектроскопии, определены такие характеристики, как плотность тока, общее сопротивление ячейки и его составляющие (омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов). На основе этих данных выявлена взаимосвязь между их изменением и варьированием внешних параметров (температура, приложенное напряжение, парциальное давление водяного пара в анодном пространстве и

парциальное давление углекислого газа в катодном пространстве). В частности, показано, что увеличение влажности в анодном пространстве является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств выбранных электролитов, но также может приводить и к ухудшению электрохимической активности NBN электрода. Предложен и объяснен механизм, при котором плотность тока увеличивается с ростом парциального давления углекислого газа в катодном пространстве, невзирая на повышение поляризационного сопротивления электродов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Da Silva Veras T. Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide / T. Da Silva Veras, T. S. Mozer, D. Da Costa Rubim Messeder dos Santos and A. Da Silva Cesar // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – P. 2018–2033.
2. Granovskii M. Air pollution reduction via use of green energy sources for electricity and hydrogen production / M. Granovskii, I. Dincer and M.A. Rosen // *Atmospheric Environment*. – 2007. – V. 41. – P. 1777–1783.
3. Al-Ghussain L. Global warming: review on driving forces and mitigation // *Environmental Progress and Sustainable Energy*. – 2018. – V. 38. – P. 13–21.
4. Onishi Y. Fukushima and Chernobyl Nuclear Accidents' Environmental Assessments and U.S. Hanford Site's Waste Management // *Procedia IUTAM*. – 2014. – V. 10. – P. 372–381.
5. Dincer I. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability / I. Dincer and C. Acar // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 11094–11111.
6. Филиппов С.П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С.П. Филиппов и А.Б. Ярославцев // *Успехи химии*. – 2021. – Т. 90. – С. 627–643.
7. The future of hydrogen: seizing today's opportunities / Report prepared by the IEA for the G20 // Japan. – 2019.

8. Ricote S. Conductivity study of dense $\text{BaCe}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C / S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino and W.G. Coors // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 7954–7961.
9. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides // *Annual Review of Materials*. – 2003. – V. 33. – P. 333–359.
10. Sun S. Electrochemical behaviors for Ag, LSCF and BSCF as oxygen electrodes for proton conducting IT-SOFC / S. Sun and Z. Cheng // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164. – P. 3104–3113.
11. Grimaud A. Hydration properties and rate determining steps of the oxygen reduction reaction of perovskite-related oxides as H^+ -SOFC cathodes / A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony and J.C. Grenier // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – P. 683–694.
12. Zheng M. Barium carbonate as synergistic catalyst for $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ reduction reaction at Ni-yttria stabilized zirconia cathode of solid oxide electrolysis cell / M. Zheng, S. Wang, Y. Yang and C. Xia // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – P. 2721–2729.
13. Yoo C.-Y. Investigation of electro-chemical properties of model lanthanum strontium cobalt ferrite-based cathodes for proton ceramic fuel cells / C.-Y. Yoo, D.S. Yun, S.-Y. Park, J. Park, J.H. Joo, H. Park, M. Kwak and J.H. Yu // *Electrocatalysis*. – 2016. – V. 7. – P. 280–286.
14. Duncan K.L. Dependence of open-circuit potential and power density on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells with mixed conducting electrolytes / K.L. Duncan, K.-T. Lee and E.D. Wachsman // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 2445–2451.
15. Antonova E.P. Development of electrochemically active electrodes for $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ proton conducting electrolyte / E.P. Antonova, A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, D.A. Medvedev and N.M. Bogdanovich // *Solid State Ionics*. – 2017. – V. 306. – P. 55–61.

16. Strandbakke R. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prunte and T. Norby // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.

**ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО-
КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ)**

1. Danilov N. Transport properties of highly dense proton-conducting $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ materials in low- and high-temperature ranges / N. Danilov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 284. – P. 551–559. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.179>.

2. Danilov N. Electricity/hydrogen conversion by the means of a protonic ceramic electrolysis cell with $Nd_2NiO_{4+\delta}$ -based oxygen electrode / N. Danilov, J. Lyagaeva, G. Vdovin, E. Pikalova, D. Medvedev // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – V. 172. – P. 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.014>.

3. Danilov N. CO_2 -promoted hydrogen production in a protonic ceramic electrolysis cell / N. Danilov, A. Tarutin, J. Lyagaeva, G. Vdovin, D. Medvedev // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – P. 16341–16346. <https://doi.org/10.1039/C8TA05820B>.