

На правах рукописи

Данилов Николай Александрович

**ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$:
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
В ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ**

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ФГБУН ИВТЭ УрО РАН).

Научный руководитель: **Медведев Дмитрий Андреевич**,
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Сафронова Екатерина Юрьевна**,
доктор химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории ионики функциональных материалов
ФГБУН Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

Меркулов Олег Владимирович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории оксидных систем
ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН
(г. Екатеринбург)

Ведущая организация: **ФГБУН Федеральный исследовательский центр
«Коми научный центр УрО РАН»** (г. Сыктывкар)

Защита состоится «19» июня 2024 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ФГБУН ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=21372.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.
e-mail: n.p.kulik@ihte.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время около 80% 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 и являются причиной глобального изменения климата. Эти проблемы наряду, с истощением запасов ископаемых видов органического топлива и опасностью ядерной энергетики, диктуют необходимость перехода на возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и безуглеродные энергоносители, в первую очередь, на водород. Водород – идеальный претендент, поскольку ему присущи экологичность (продуктом сгорания 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) [2].

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 [3]. Оба метода имеют серьезные недостатки, к числу которых относятся: использование в качестве исходного сырья НИЭ, образование побочных продуктов (СО и СО₂) и их наличие в водороде. Этим недостаткам лишен высокотемпературный электролиз водяного пара, осуществляемый посредством твердооксидных электролизеров (ТОЭ).

Согласно наиболее распространенной и устоявшейся классификации, ТОЭ бывают двух видов: с кислородпроводящими и протонпроводящими электролитами. Обычно в качестве электролитов в ТОЭ первого вида используются ионные проводники на основе диоксида циркония, однако приемлемый уровень проводимости в них достигается только в диапазоне 800–1000 °С. Необходимость использования столь высоких температур считается главным недостатком данного вида ТОЭ. Следует также добавить, что отмеченный недостаток наряду с условиями эксплуатации (высокие парциальные давления кислорода и водяного пара в анодном и катодном пространствах соответственно) является причиной ускоренной деградации функциональных материалов и плохой долговременной стабильности.

Весьма перспективными и заслужившими в последние годы особого внимания являются твердооксидные электролизеры на основе протонпроводящих электролитов. Главное преимущество протонпроводящих материалов перед кислородпроводящими заключается в том, что они обладают более высокой ионной проводимостью и более низкой энергией активации, что, в свою очередь, делает возможным эффективное функционирование электролизеров при существенно более низких температурах (500–700 °С). Положительный эффект от снижения рабочих температур налицо: дешевые соединительные и уплотнительные материалы, быстрое

термоциклирование, высокая надежность, низкая скорость деградации функциональных материалов и потенциально высокий ресурс работы. Однако в настоящее время ТОО на основе протонпроводящих электролитов недоступны для коммерческого использования ввиду высокой стоимости и небольшого срока эксплуатации. Кроме этого, их фарадеевская эффективность оставляет желать лучшего (обычно не превышает 70% [4]). В связи с этим весьма актуальными задачами являются поиск новых недорогих электролитных и электродных материалов, исследование и оптимизация их функциональных свойств и разработка мероприятий по повышению производительности и эффективности электролизеров.

Цель и задачи

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей изменения функциональных свойств сложнооксидных протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при варьировании концентраций Ce и Zr, а также анализ перспектив их применения в твердооксидных электролизерах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтез сложнооксидных соединений, формирование керамических материалов и их физико-химическая аттестация.
2. Исследование химической стабильности полученных фаз в атмосферах водяного пара и углекислого газа.
3. Изучение транспортных свойств керамики в окислительной и восстановительной атмосферах в широких диапазонах температур и парциальных давлений кислорода и водяного пара.
4. Изготовление единичной ячейки твердооксидного электролизера для получения водорода и ее электрохимическая аттестация в зависимости от температуры, приложенного напряжения и парциального давления водяного пара в анодном пространстве.
5. Определение возможности использования исследованных протонпроводящих материалов в качестве электролитов твердооксидных электролизеров для конверсии углекислого газа.
6. Выявление закономерностей изменения фарадеевской эффективности твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих электролитов в зависимости от таких внешних параметров, как температура, приложенное напряжение и газовой состав атмосфер.

Объекты исследования

Протонпроводящие электролиты 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 пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера с несущими никель-керамическими катодами: NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 и NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5 (BCZD0.5 = $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$).

Методология и методы исследования

Для получения порошковых материалов использовали цитрат-нитратный метод синтеза. Идентификацию фазового состава синтезированных порошков и спеченных керамических образцов осуществляли посредством рентгенофазового анализа (РФА); морфологию поверхности и поперечного слома керамических образцов (индивидуальных и многослойных) изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ); элементный состав керамических образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА); для исследования термического поведения и определения ТКЛР керамических образцов применяли метод дилатометрии, а также высокотемпературный РФА; сопротивление керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе; разделение общего сопротивления электролитов и симметричных ячеек на составляющие проводили посредством электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС); электрохимическую аттестацию единичных ячеек пароводяного электролизера и CO₂-конвертера выполняли с помощью методов вольтамперометрии, осциллографии и ЭИС.

Достоверность результатов

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования, обеспечена применением апробированных методов аттестации и исследования, использованием современного аттестованного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также их соответствием принятым теоретическим закономерностям.

Научная новизна и теоретическая значимость

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. Впервые показано, что Zr-обогащенные материалы ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5$ и 0.6) обладают более высоким вкладом дырочной проводимости в общую и более низкой способностью к гидратации по сравнению с Ce-обогащенными материалами ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.2$ и 0.3).
3. Определены закономерности влияния температуры, приложенного напряжения и парциальных давлений водяного пара и углекислого газа на омическое сопротивление электролита, поляризационное сопротивление электродов, плотность тока и фарадеевскую эффективность твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$ и 0.5).

Практическая значимость

1. Протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ может быть использован в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода.

2. Протонпроводящий материал состава $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ может быть использован в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода и восстановления углекислого газа.

3. Экспериментально выявлены факторы, оказывающие влияние на производительность и фарадеевскую эффективность твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3$ и 0.5). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных режимов работы лабораторных и макетных образцов.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния концентрации циркония на фазовый состав, керамические характеристики, химическую стабильность и транспортные свойства материалов 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).

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

3. Результаты оценки фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек твердооксидного электролизера и CO_2 -конвертера.

Личный вклад автора

Анализ литературы, синтез и физико-химическая аттестация материалов, исследование их функциональных свойств, изготовление электрохимических ячеек и их аттестация, обработка и оформление полученных результатов осуществлены самим автором или при его непосредственном участии. В частности, синтез материалов и изготовление единичных ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера проведены совместно с Лягаевой Ю.Г. (канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН), а сборка измерительных установок и испытания изготовленных единичных ячеек проведены вместе с Вдовиным Г.К. (науч. сотр. ИВТЭ УрО РАН). Постановка цели и задач диссертационной работы, выбор объектов исследования, анализ и обсуждение полученных экспериментальных данных, написание и опубликование научных статей выполнены совместно с научным руководителем, зав. лаб. электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН, док. хим. наук Медведевым Д.А.

Часть исследований сделана сотрудниками центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН (РФА, РЭМ и РСМА) и ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ (высокотемпературный РФА).

Апробация результатов

Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, были представлены и обсуждены на 10th International conference on sustainable energy and environmental protection: Materials (Bled, Slovenia, 2017); Всероссийской конференции с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы” (Санкт-Петербург, 2018);

13th International Symposium on System with Fast Ionic Transport (Minsk, Belarus, 2018); 14-ом Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2018); 5-ой Международной научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств” (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации

Результаты диссертационной работы отражены в 13 публикациях. В их числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 6 докладов на отечественных и зарубежных научных мероприятиях.

Структура и объем

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 149 страницах, включая 12 таблиц, 61 рисунок и список цитируемой литературы из 154 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность темы диссертационной работы; показаны цель и задачи работы; перечислены объекты и методы исследования; сказано, чем обеспечивается достоверность полученных результатов; сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимости результатов работы; выдвинуты положения, выносимые на защиту; отмечен личный вклад автора в работу; дана информация об апробации результатов работы, а также о ее структуре и объеме; указано количество и тип публикаций по теме работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, в котором обозначена роль водорода в решении энергетических и экологических проблем; раскрыта сущность метода электролиза воды и отмечены его особенности; указаны отличительные черты твердооксидных электролизеров (ТОЭ) от щелочных и твердополимерных; показаны устройство, принцип действия и классификация ТОЭ; дана информация о фарадеевской эффективности ТОЭ; кратко рассмотрены сущность, особенности и механизмы протонного переноса в оксидных материалах; освещены тенденции в области разработки протонпроводящих электролитов. В конце главы приведено обоснование выбора объектов исследования.

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

Технологии получения протонпроводящих электролитов 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 ; BCZDx) и воздушного электрода состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN) представлены в **таблице 1**.

Таблица 1 – технологии получения функциональных материалов.

Материал	Метод синтеза	Условия синтеза	Условия спекания	Особенности
BCZDx	Цитрат-нитратный	1050 °С (выдержка 5 ч) 1100 °С (выдержка 5 ч)	1450 °С (выдержка 5 ч)	0.5 мас.% CuO
NBN		700 °С (выдержка 1 ч) 900 °С (выдержка 3 ч) 1100 °С (выдержка 5 ч)	1250 °С (выдержка 5 ч)	Трехстадийная термообработка

В основе технологии изготовления единичных ячеек пароводяного электролизера и CO₂-конвертера лежит комбинация методов совместной прокатки пленок (формирование полуэлементов «топливный электрод – электролит») и окрашивания (нанесение воздушного электрода на спеченные полуэлементы). Спекание полуэлементов и припекание воздушных электродов проводили в воздушной атмосфере при 1400–1450 °С (выдержка 3–5 ч) и 1100 °С (выдержка 1 ч) соответственно.

Третья глава посвящена исследованию функциональных свойств 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; BCZDx).

Согласно данным РФА, спеченные керамические образцы BCZDx являются однофазными (рисунок 1) и имеют структуру типа перовскита с кубической симметрией (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Увеличение концентрации циркония в BCZDx приводит к смещению рефлексов в сторону больших углов и уменьшению параметра элементарной ячейки (a) (таблица 2), что свидетельствует о реализации размерного эффекта. Он обусловлен различием в ионных радиусах замещаемого и замещающего катионов: в 6-координационном состоянии $r_{Ce^{4+}} = 0.870 \text{ \AA}$, а $r_{Zr^{4+}} = 0.720 \text{ \AA}$ (ионные радиусы приведены по Шеннону [5]).

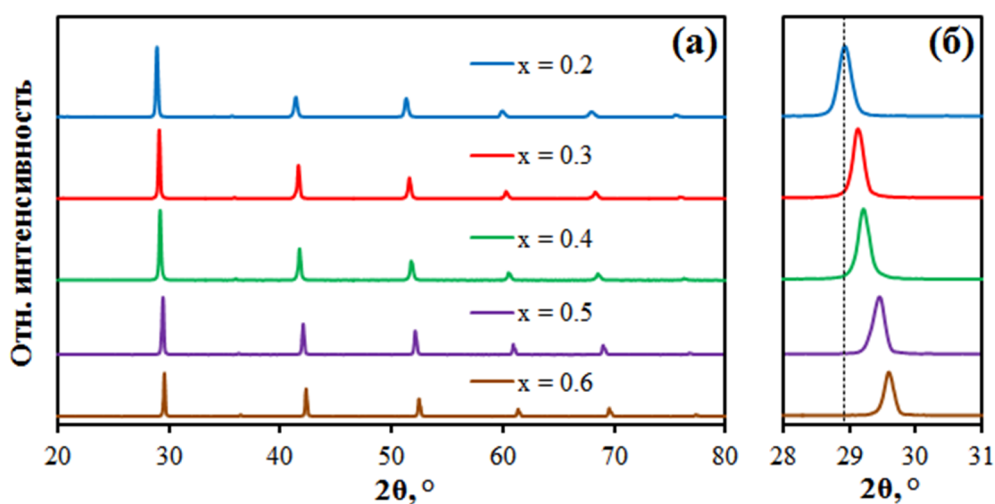


Рисунок 1 – рентгенограммы керамических образцов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} (BCZDx), спеченных при 1450 °С (выдержка 5 ч) в воздушной атмосфере: в диапазонах углов 2θ 20–80 ° (а) и 28–31 ° (б).

Таблица 2 – структурные и керамические характеристики керамических образцов BCZD_x, спеченных при 1450 °С (выдержка 5 ч) в воздушной атмосфере: *a* – параметр элементарной ячейки, *V* – объем элементарной ячейки, *ρ* – относительная плотность и *D* – средний размер зерен.

	x в BaCe _{0.8-x} Zr _x Dy _{0.2} O _{3-δ}				
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
<i>a</i> ±0.002, Å	4.358	4.343	4.324	4.306	4.273
<i>V</i> ±0.11, Å ³	82.78	81.92	80.86	79.87	78.04
<i>ρ</i> , %	95.0	93.8	95.9	94.4	96.3
<i>D</i> ±10%, мкм	8.3	3.7	5.1	1.9	2.3

Керамические образцы BCZD_x, спеченные при 1450 °С (выдержка 5 ч) в воздушной атмосфере, имеют высокие значения относительной плотности (**таблица 2**) и достаточно плотную структуру без видимых пор и других объемных дефектов (**рисунок 2**). Следует отметить, что отчетливой тенденции между концентрацией циркония и относительной плотностью не выявлено, в то время как средний размер зерен керамики имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации циркония.

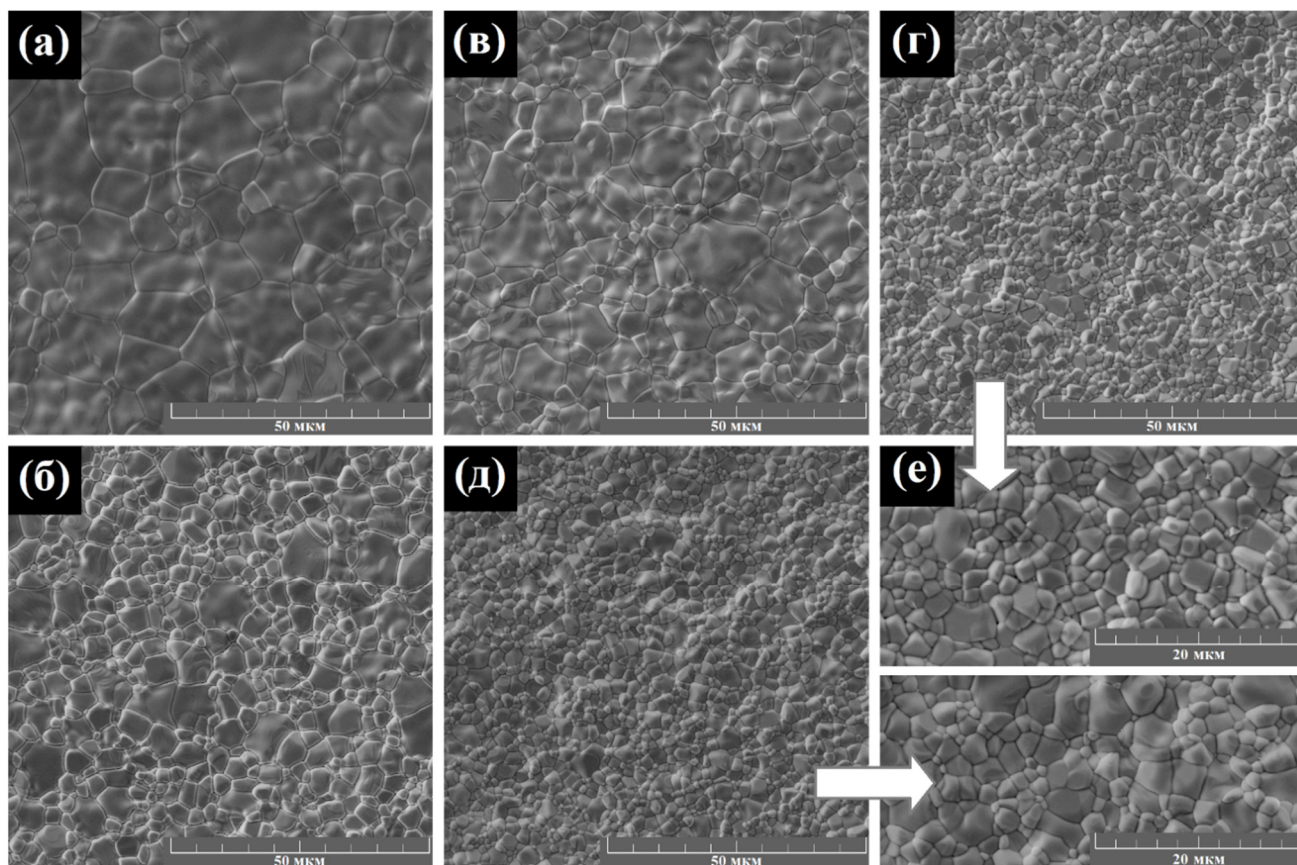


Рисунок 2 – изображения поверхности керамических образцов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ}, спеченных при 1450 °С (выдержка 5 ч) в воздушной атмосфере: x = 0.2 (а), x = 0.3 (б), x = 0.4 (в), x = 0.5 (г), x = 0.6 (д) и увеличенные изображения для x = 0.5 и 0.6 (е).

Следует отметить, что ни на поверхности спеченных керамических образцов BCZD x (**рисунок 2**), ни в их объеме (см. изображения поперечного слома единичных ячеек пароводяного электролизера и CO₂-конвертера на **рисунке 10**) не обнаружено каких-либо примесных фаз, что подтверждает вывод об однофазности исследуемых материалов. Кроме того, это доказывают и данные рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Ни для одного из спеченных керамических образцов не обнаружено каких-либо неоднородностей фазового и элементного составов. На **рисунке 3** в качестве примера представлены результаты РСМА шлифа керамического образца состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3- δ} (BCZD0.3).

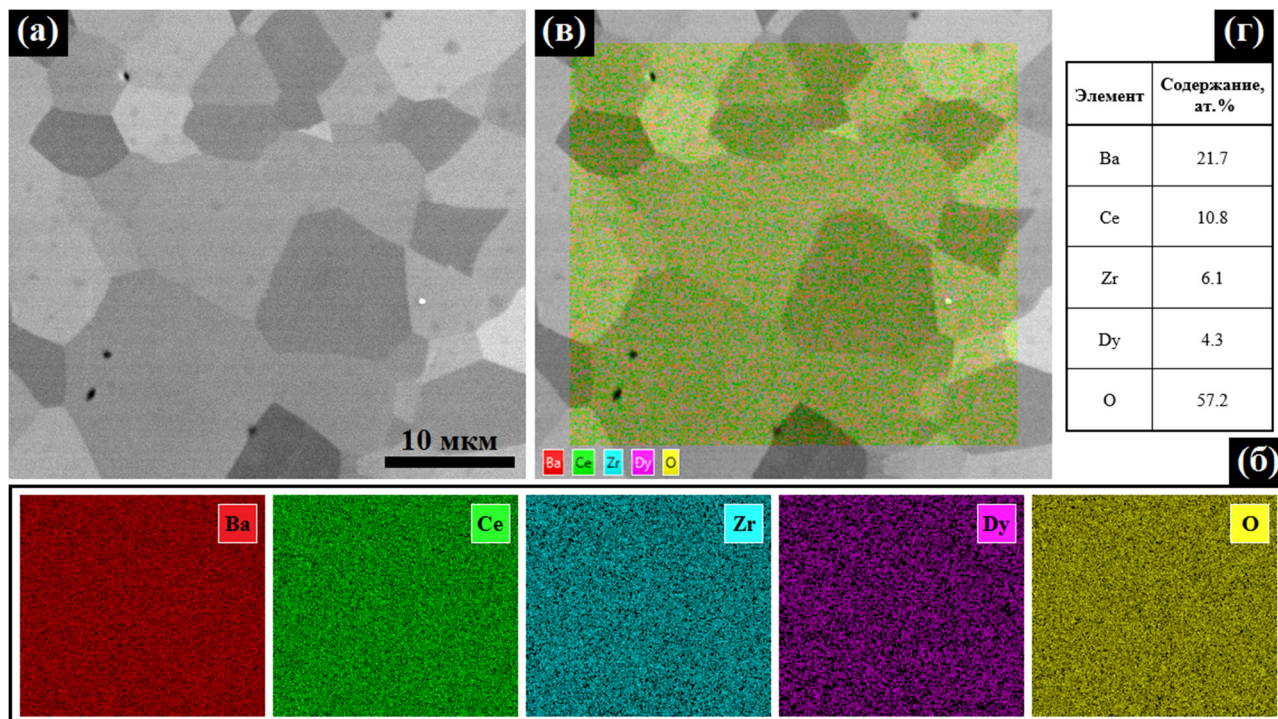


Рисунок 3 – результаты РСМА шлифа керамического образца состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3- δ} (BCZD0.3), спеченного при 1450 °С (выдержка 5 ч) в воздушной атмосфере: изображение поверхности (а), карты распределения элементов (б), многослойная карта распределения элементов (в) и элементный состав (г).

Рентгенограммы, полученные после выдержки порошков BCZD x в парах воды [$p\text{H}_2\text{O} = 1$] (**рисунок 4 (а)**), практически аналогичны таковым для спеченных керамических образцов. Каких-либо примесных фаз в пределах чувствительности метода рентгенофазового анализа не обнаружено, что свидетельствует о химической стабильности данных материалов, по крайней мере при высоких температурах. Устойчивыми к углекислому газу следует считать только материалы с $x = 0.5$ и 0.6 (**рисунок 4 (б)**), поскольку для остальных выявлено образование различных примесных фаз, вызванное разложением базовой структуры перовскита. Это находится в соответствии с химической устойчивостью материалов на основе BaCeO₃ и BaZrO₃.

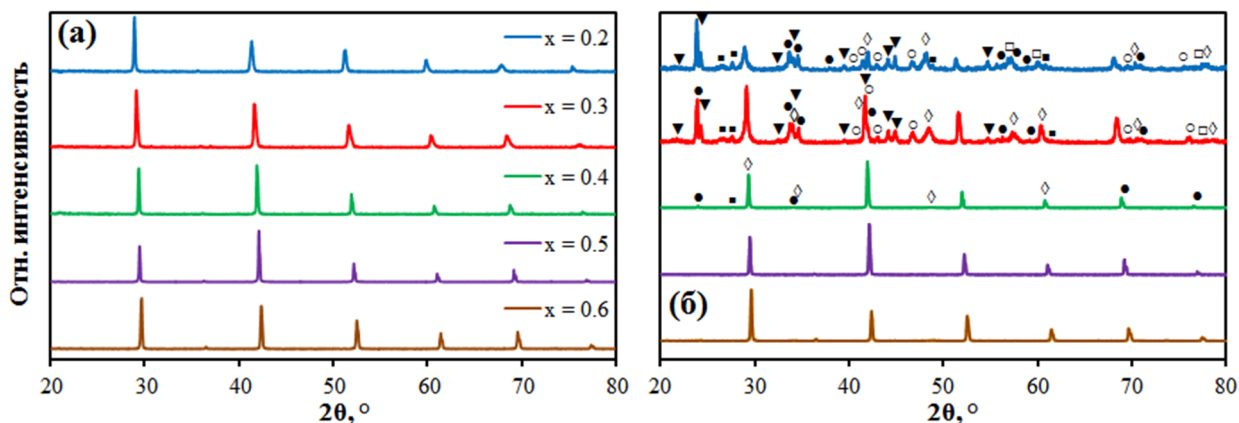


Рисунок 4 – рентгенограммы порошков состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, выдержанных при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в парах воды [$p\text{H}_2\text{O} = 1$] (а) и влажном CO_2 [$p\text{H}_2\text{O} = 0.03$] (б). Маркеры: \blacktriangledown – BaCO_3 , \circ – Dy_2O_3 , \square – BaO , \bullet – ZrO_2 , \blacksquare – CeO_2 и \diamond – $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$.

Импедансные измерения (двухзондовый метод на переменном токе) проводили на симметричных ячейках $\text{Ag}|\text{BCZD}_x(\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}; x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 \text{ и } 0.6)|\text{Ag}$ во влажном воздухе ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) в диапазоне температур $150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. Для анализа спектров импеданса (**рисунок 5**) 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 сопротивления соответственно; Q_2 , Q_3 и Q_4 – элементы постоянной фазы для соответствующих процессов.

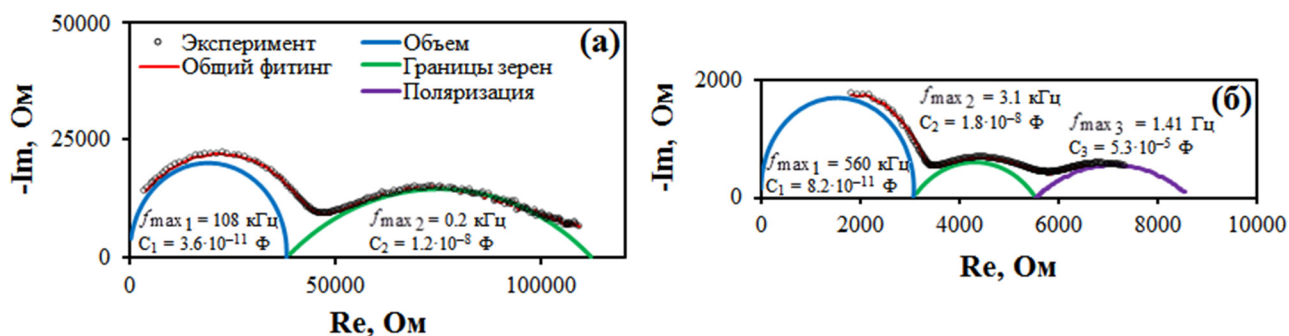


Рисунок 5 – примеры фитинга спектров импеданса, полученных во влажном воздухе ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$) при $225\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $350\text{ }^\circ\text{C}$ (б), для керамического образца $\text{BCZD}_{0.5}$.

Объемная и зернограничная проводимости уменьшаются с ростом концентрации циркония (**рисунок 6 (а, б)**). В случае объемной проводимости ($\sigma_{об}$) это может быть связано с реализацией размерного эффекта: замещение катионов церия ($r\text{Ce}^{4+} = 0.870\text{ \AA}$) катионами циркония ($r\text{Zr}^{4+} = 0.720\text{ \AA}$), имеющими меньший ионный радиус, приводит к уменьшению объема элементарной ячейки и ее свободного объема, выполняющего функцию канала миграции ионов кислорода и протонов. Изменение зернограничной проводимости ($\sigma_{з.г.}$) определяется изменением среднего размера зерен керамики в виду почти полной симбатности этих зависимостей (**рисунок 6 (г)**). Значения энергии активации (E_a) $\sigma_{з.г.}$ существенно выше, чем таковые для $\sigma_{об}$ (**рисунок 6 (в)**) из-за явных транспортных затруднений на границах зерен.

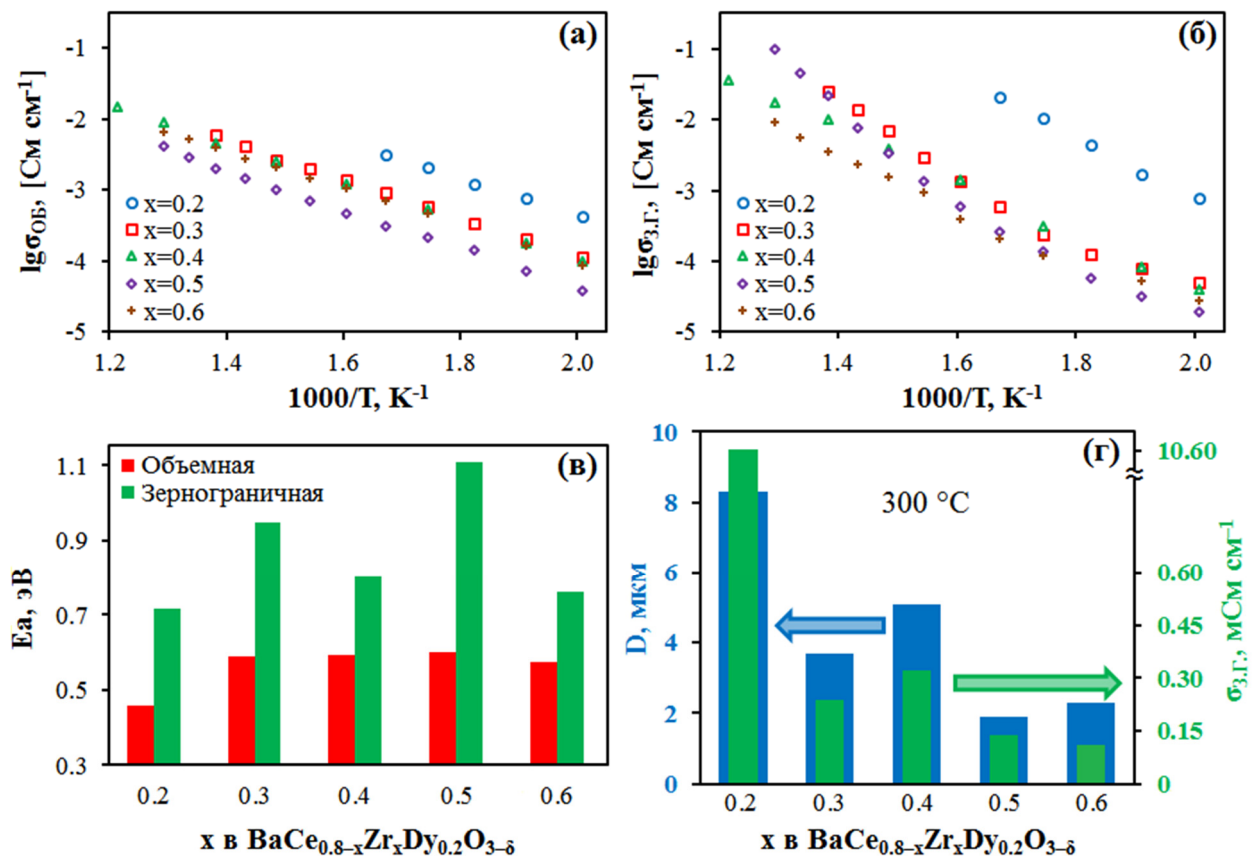


Рисунок 6 – транспортные характеристики BCZDx во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$): температурные зависимости объемной проводимости (а), зернограничной проводимости (б) и соответствующие энергии активации (в); взаимосвязь между средним размером зерен керамики и ее зернограничной проводимостью (г).

Проводимость керамических образцов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6 ; BCZDx) также была измерена в высокотемпературном диапазоне (500–900 °C) во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) четырехзондовым методом на постоянном токе. Температурные зависимости общей проводимости BCZDx, полученные в вышеуказанных условиях, и зависимости, полученные двухзондовым методом на переменном токе (электрохимическая импедансная спектроскопия) в низкотемпературном диапазоне (150–500 °C), сведены вместе на **рисунке 7 (а)**. Проводимость образцов уменьшается с ростом концентрации циркония во всем исследуемом диапазоне температур (150–900 °C). Значения E_a , рассчитанные для низкотемпературного диапазона, выше на 0.10–0.23 эВ (**рисунке 7 (б)**), чем таковые для высокотемпературного диапазона. Вероятно, это связано с образованием комплексов дефектов

$\left\{ \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} \right\}^{\bullet}$, $\left\{ \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} - \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} \right\}^x$ и $\left\{ \text{Dy}'_{\text{Ce,Zr}} - \text{OH}_\text{O}^{\bullet} \right\}^x$, приводящих к снижению концентрации и подвижности носителей заряда [6,7]. Кроме того, с ростом температуры парциальные проводимости, оказывающие влияние на общую проводимость материалов, изменяются по-разному: протонная проводимость сначала увеличивается, а затем снижается при высоких температурах из-за дегидратации образцов, тогда как кислородионная и дырочная

проводимости непрерывно увеличиваются, причем, как правило, с разной энергией активации.

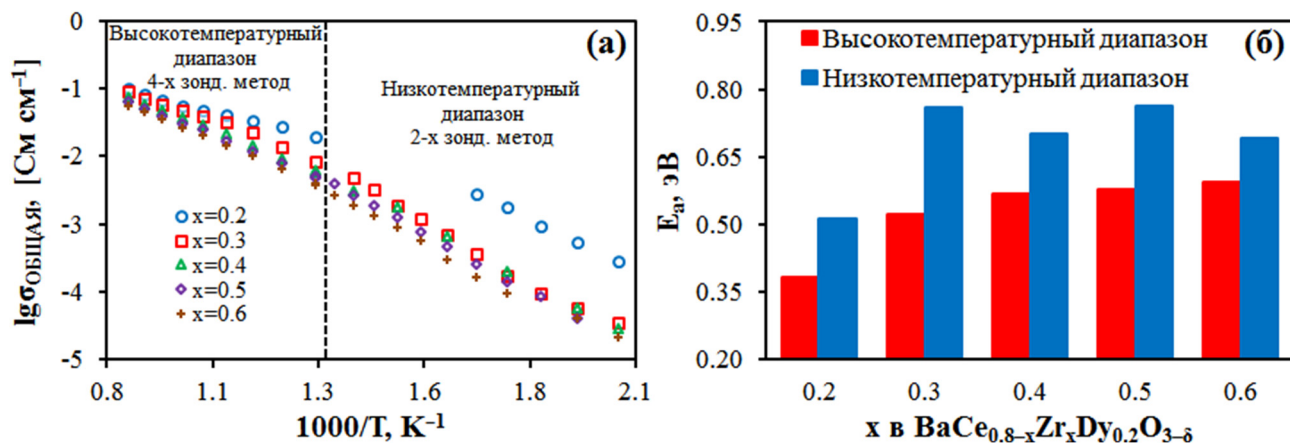


Рисунок 7 – температурные зависимости общей проводимости, полученные в низкотемпературном диапазоне (150–500 °С) двухзондовым методом на переменном токе и в высокотемпературном диапазоне (500–900 °С) четырехзондовым методом на постоянном токе (а), и соответствующие энергии активации (б) для керамических образцов BCZD x во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

Проводимость керамических образцов BCZD x в высокотемпературном диапазоне (500–900 °С) уменьшается с ростом концентрации циркония не только в окислительной (воздух), но и восстановительной (водород) атмосферах (**рисунок 8**). Отдельно следует отметить, что проводимость во влажном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) больше, чем таковая во влажном водороде ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$) практически во всем исследуемом диапазоне температур, при этом разница между проводимостями увеличивается с ростом концентрации циркония. Это является прямым доказательством того, что Zr-обогащенные материалы ($x = 0.5$ и 0.6) обладают бóльшим вкладом дырочной проводимости, чем Ce-обогащенные ($x = 0.2$ и 0.3). Это находится в противоречии с широко устоявшимся мнением, согласно которому материалы на основе BaZrO_3 с точки зрения их объемных транспортных свойств являются более привлекательными протонными проводниками, чем материалы на основе BaCeO_3 . И лишь совсем недавно Han et al. [8] на примере материалов состава $\text{BaZr}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.8$) и Zhu et al. [9,10] на примере материалов составов $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ подтвердили полученные нами результаты: цирконаты бария являются более выраженными дырочными проводниками, чем цераты.

Следует отметить и другую особенность: Zr-обогащенные материалы ($x = 0.5$ и 0.6) имеют более низкую способность к гидратации по сравнению с Ce-обогащенными ($x = 0.2$ и 0.3), что по косвенным признакам видно из температурных зависимостей общей проводимости керамических образцов BCZD x , полученных для восстановительной атмосферы (**рисунок 9**). Так, общая (протонная) проводимость Zr-обогащенных образцов заметно увеличивается с ростом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (от 0.03 до 0.2) в водороде; при этом предела “насыщения” для них не достигается, как это наблюдается для Ce-обогащенных образцов.

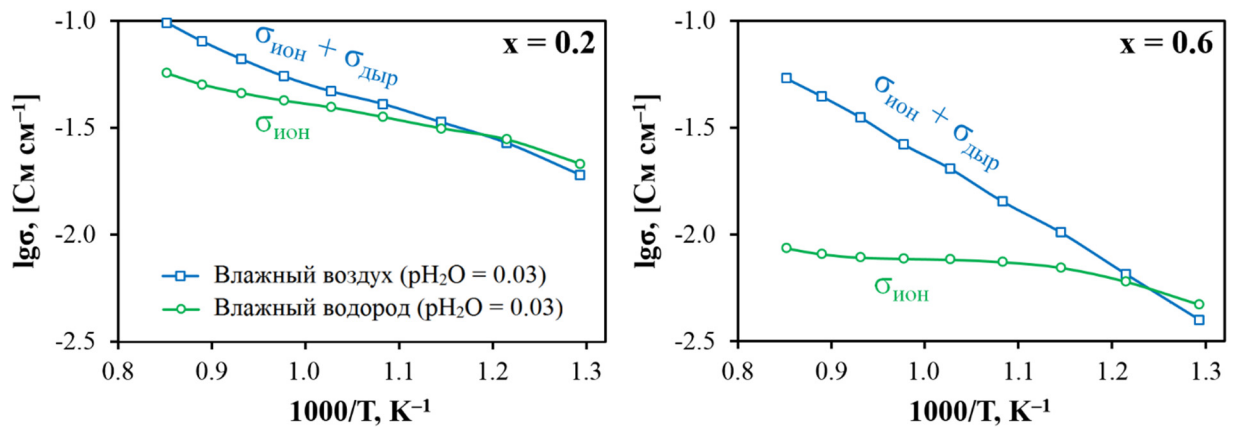


Рисунок 8 – температурные зависимости общей проводимости керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZDx) в различных атмосферах.

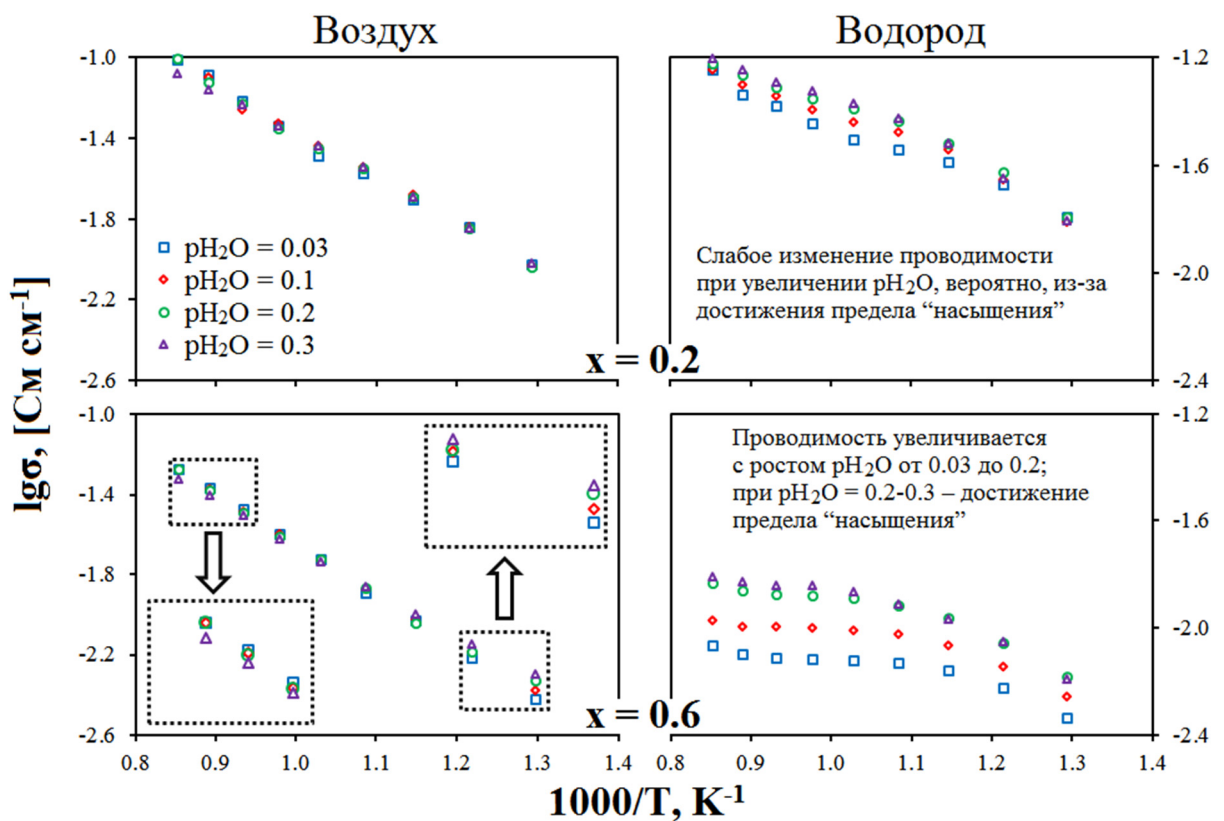


Рисунок 9 – температурные зависимости общей проводимости образцов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZDx) в окислительной (левый ряд) и восстановительной (правый ряд) атмосферах при различных значениях $p\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, функциональные свойства BCZDx значительно изменяются с ростом концентрации циркония, поэтому выбор состава материала зависит от области и условий его применения. В качестве электролита для пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера были выбраны BCZD0.3 ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) и BCZD0.5 ($\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) соответственно. Первый из них совмещает в себе высокую химическую стабильность в отношении паров воды и хорошие транспортные характеристики, а второй наряду с удовлетворительными электролитическими свойствами обладает приемлемой химической устойчивостью к CO_2 .

В четвертой главе представлены результаты физико-химической и электрохимической аттестации воздушного электрода состава $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NBN), а также результаты испытаний единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni-BCZD0.3}$ при различных температурах (500–750 °С), приложенных напряжениях (~0.8–2.0 В) и парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве (0.03, 0.3 и 0.5).

На микрофотографии поперечного слома единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni-BCZD0.3}$ (рисунок 10 (а)) хорошо видны анод (NBN; $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) толщиной ~30 мкм, электролит (BCZD0.3; $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) ~15 мкм, функциональный катод (55NiO–45BCZD0.3) ~30 мкм и несущий катод (60NiO–40BCZD0.3) ~325 мкм. Все материалы обладают хорошей адгезией, на что указывает отсутствие растрескиваний и отслаиваний.

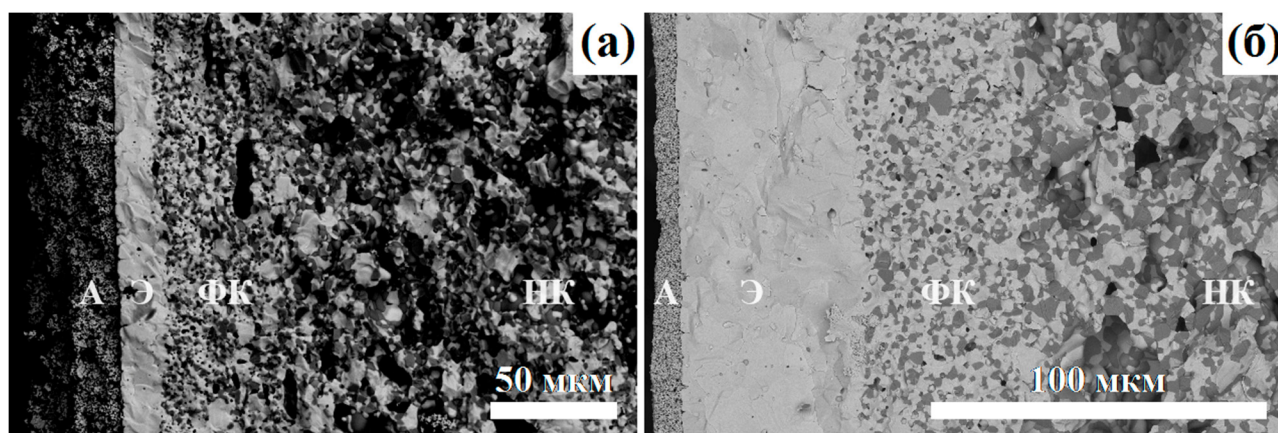


Рисунок 10 – изображения поперечного слома единичных ячеек пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni-BCZD0.3}$ (а) и CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5}|\text{BCZD0.5}|\text{Ni-BCZD0.5}$ (б): А – анод, Э – электролит, ФК – функциональный катод и НК – несущий катод.

Результаты вольтамперных измерений и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) для единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN}|\text{BCZD0.3}|\text{Ni-BCZD0.3}$ представлены на **рисунке 11**. Из представленных зависимостей видно, что плотность тока (i) и, следовательно, j_{H_2} повышаются с ростом температуры. Причиной этого является уменьшение общего сопротивления ячейки (**рисунок 12 (а)**), что в свою очередь объясняется температурно-активационными процессами электропереноса.

Анализируя зависимости на **рисунке 12 (б)**, можно отметить наличие двух температурных диапазонов, характеризующихся различным поведением проводимости электролита: 500–700 °С – линейный рост, 700–750 °С – резкое увеличение. Первый диапазон, вероятно, связан с реализацией ионной проводимости, которая повышается с ростом приложенного напряжения (U), а второй диапазон может быть обусловлен увеличением дырочной проводимости, доминирующей в окислительных условиях. Что касается поляризационного сопротивления электродов (**рисунок 12 (в)**), то оно значительно уменьшается с ростом приложенного напряжения, начиная с 675 °С.

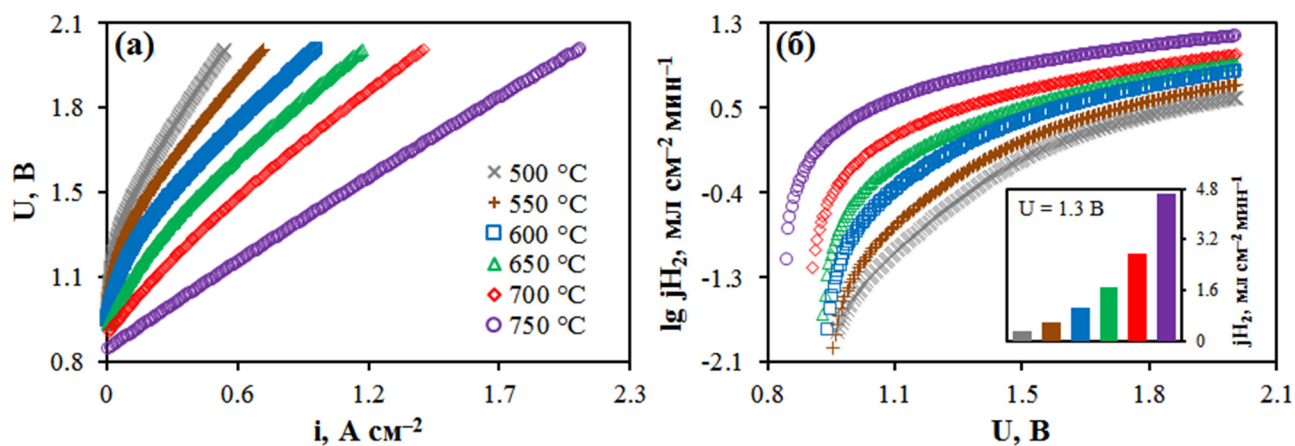


Рисунок 11 – вольтамперные кривые (а) и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б) для единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 в условиях: анод – влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)/катод – влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$). Вставка на рисунке (б): рассчитанный теоретически достижимый поток выделения водорода при различных температурах.

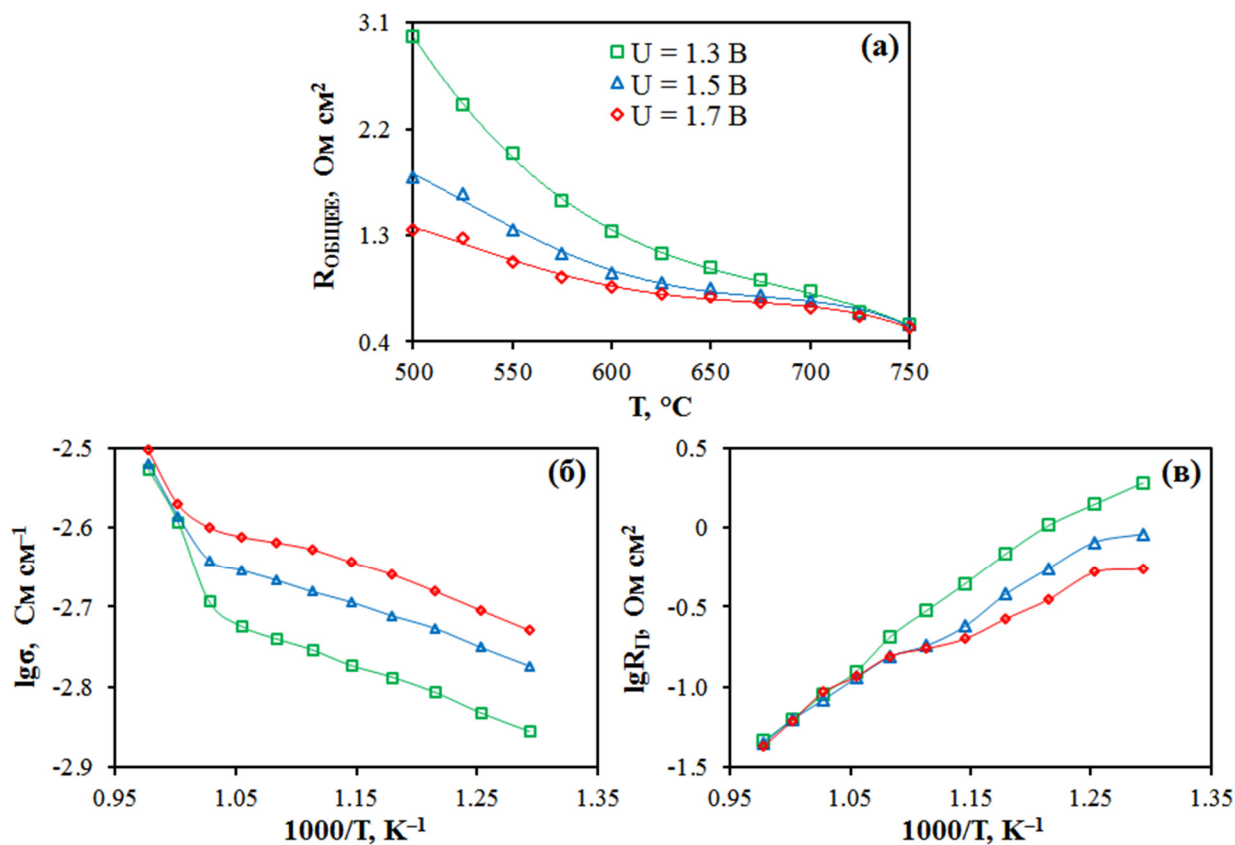


Рисунок 12 – температурные зависимости общего сопротивления единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 (а), проводимости электролита BCZD0.3 (б) и поляризационного сопротивления электродов (в) при различных приложенных напряжениях (U) в условиях: анод – влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)/ катод – влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$).

Электрохимические характеристики единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3 демонстрируют положительную динамику при увеличении $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве (таблица 3). Рост плотности тока обусловлен снижением главным образом омического сопротивления электролита. Очевидно, что повышение проводимости электролита BCZD0.3 происходит за счет повышения его протонной проводимости и снижения дырочной. Объяснение данного утверждения кроется в следующем: взаимодействие паров воды с кислородными вакансиями приводит к образованию протонных дефектов (реакция (1)), а также затрудняет формирование электронных дырок вследствие смещения равновесия реакции (2) влево. Таким образом, увеличение $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве пароводяного электролизера является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств электролита BCZD0.3, особенно его протонного транспорта.



где $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии, O_{O}^x – ион кислорода в своем нормальном узле, OH_{O}^{\bullet} – протон, локализованный на ионе кислорода и h^{\bullet} – электронная дырка (согласно номенклатуре Крегера-Винка [11]); K_{Γ} и K_{O} – константы равновесия соответствующих реакций.

Таблица 3 – электрохимические характеристики единичной ячейки пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3 (~15 мкм)|Ni-BCZD0.3 при температуре 750 °С и приложенном напряжении 1.3 В в условиях: анод – влажный воздух/катод – влажный водород ($p\text{H}_2\text{O} = 0.03$). $p\text{H}_2\text{O}$ – парциальное давление паров воды, i – плотность тока, $R_{\text{ом}}$ – омическое сопротивление электролита, $R_{\text{п}}$ – поляризационное сопротивление электродов и $R_{\text{общее}}$ – общее сопротивление единичной ячейки.

$p\text{H}_2\text{O}$ на аноде	i , А см ⁻²	$R_{\text{ом}}$, Ом см ²	$R_{\text{п}}$, Ом см ²	$R_{\text{общее}}$, 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
	22.7% ↑	8.2% ↓	14.3% ↓	8.7% ↓

Примечание: в нижней строке приведены значения относительного изменения электрохимических характеристик при увеличении $p\text{H}_2\text{O}$ от 0.03 до 0.5. Символ ↑ означает увеличение, а ↓ – уменьшение соответствующей характеристики. Зеленый цвет символов свидетельствует о положительном эффекте.

В пятой главе представлены результаты испытания единичной ячейки CO_2 -конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 при 700°C и различных приложенных напряжениях (~ 0.8 – 1.6 В), парциальных давлениях водяного пара в анодном пространстве (0.01, 0.1, 0.2 и 0.3; катод: влажный водород ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$)) и парциальных давлениях углекислого газа в катодном пространстве (0, 0.5, 0.7, 0.8 и 0.9; анод: влажный воздух ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)).

Микрофотография поперечного слома единичной ячейки CO_2 -конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 находится на рисунке 10 (б). Общая толщина ячейки ~ 500 мкм, при этом толщины анода (NBN–BCZD0.5; $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ – $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$), электролита (BCZD0.5) и функционального катода (55NiO–45BCZD0.5) составляют ~ 10 , 50 и 50 мкм соответственно. Электролит – газоплотный, на что указывает отсутствие трещин и открытых пор.

Результаты вольтамперных измерений и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода (j_{H_2}) для единичной ячейки CO_2 -конвертера представлены на рисунке 13. Из представленных зависимостей видно, что плотность тока (i) и j_{H_2} уменьшаются с ростом $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном пространстве, но увеличиваются с ростом p_{CO_2} в катодном пространстве.

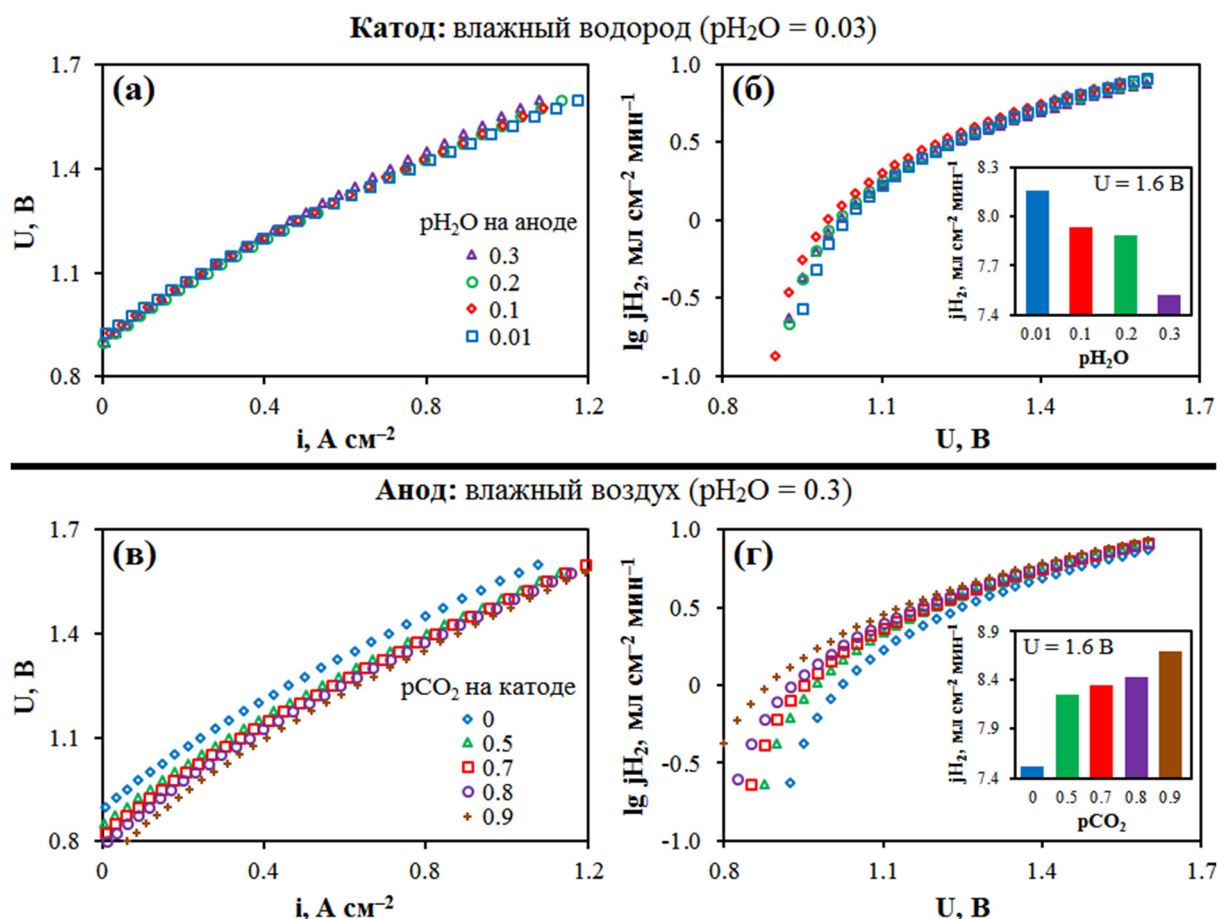


Рисунок 13 – вольтамперные кривые (а, в) и рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода в полулогарифмических координатах (б, г) для единичной ячейки CO_2 -конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 при 700°C в зависимости от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в анодном (а, б) и p_{CO_2} в катодном (в, г) пространствах. Вставки на рисунках (б, г): рассчитанные теоретически достижимые потоки выделения водорода при различных значениях $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_{CO_2} .

Как омическое сопротивление электролита ($R_{\text{ом}}$), так и поляризационное сопротивление электродов ($R_{\text{п}}$) единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ уменьшаются с ростом приложенного напряжения (**рисунок 14**). Причиной этого, как и в случае единичной ячейки пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$, является увеличение подвижности основных носителей заряда. Общее сопротивление единичной ячейки изменяется главным образом за счет изменения поляризационного сопротивления электродов, а не омического сопротивления электролита BCZD0.5, поскольку последнее, независимо от газового состава атмосферы в анодном и катодном пространствах, имеет практически одинаковые значения.

Поляризационное сопротивление электродов увеличивается во всем диапазоне изменения $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве (**рисунок 14 (а)**). Вероятно, это связано с конкурентным влиянием процессов обмена кислорода и паров воды, которое характерно для многих кислородных электродов электрохимических устройств на основе протонпроводящих электролитов. Тем не менее, единичная ячейка CO_2 -конвертера демонстрирует довольно низкие значения $R_{\text{п}}$. Что касается поляризационного сопротивления в условиях, когда изменяется газовый состав катодного пространства, то оно сначала уменьшается в диапазоне $p\text{CO}_2$ от 0 до 0.5, а затем начинает увеличиваться (**рисунок 14 (б)**).

Равновесное $p\text{H}_2\text{O}$ сильно возрастает, когда влажная смесь CO_2 и H_2 подается в катодное пространство (**таблица 4**). Дальнейшее же увеличение $p\text{CO}_2$ 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 и, соответственно, протонной проводимости. Несмотря на то, что равновесное $p\text{H}_2\text{O}$ уменьшается с ростом $p\text{CO}_2$ 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.

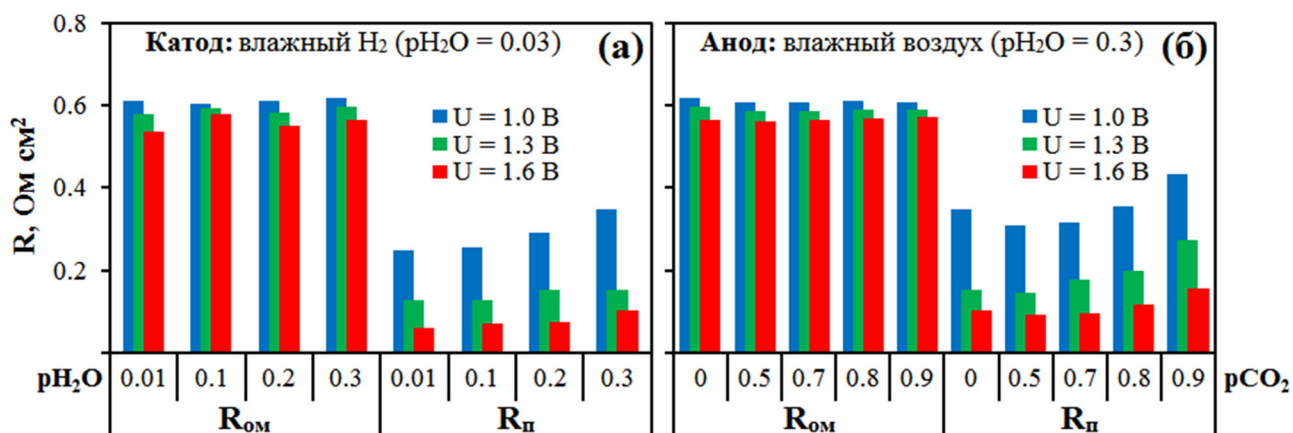


Рисунок 14 – омические и поляризационные сопротивления единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и различных приложенных напряжениях (U) в зависимости от $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном (а) и $p\text{CO}_2$ в катодном (б) пространствах.

Таблица 4 – равновесные парциальные давления газовых компонентов в зависимости от исходного состава газовой смеси в катодном пространстве при 700 °С.

Парциальные давления компонентов исходной газовой смеси			Равновесные парциальные давления газовых компонентов			
H ₂ O	H ₂	CO ₂	H ₂ O	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

В шестой главе представлены результаты оценки фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5 (таблица 5).

Таблица 5 – фарадеевская эффективность (ηF) и числа переноса протонов (t_H) для испытанных единичных ячеек при различных приложенных напряжениях (U), парциальных давлениях водяного пара (p_{H_2O}) в анодном пространстве и парциальных давлениях углекислого газа (p_{CO_2}) в катодном пространстве. Относительная погрешность ηF и t_H составляет $\pm 3\%$.

Пароводяной электролизер NBN BCZD0.3 (~15 мкм) Ni–BCZD0.3											
			Анод: воздух ($p_{H_2O} = 0.3$)/ Катод: H ₂ ($p_{H_2O} = 0.03$) $T, ^\circ C$					Катод: H ₂ ($p_{H_2O} = 0.03$); $T = 750 ^\circ C$ p_{H_2O} на аноде			
			500	550	600	650	700	750	0.03	0.3	0.5
U, V	1.3	$\eta F, \%$	69.0	72.0	73.7	73.8	70.9	59.4	37.0	59.4	63.6
	1.7	$\eta F, \%$	82.3	83.8	84.5	84.2	81.7	72.3	58.1	72.3	74.7
	1.3	t_H	0.973	0.967	0.956	0.945	0.926	0.875	0.816	0.875	0.883
	1.7	t_H	0.956	0.954	0.949	0.945	0.928	0.875	0.816	0.875	0.883
CO ₂ -конвертер NBN–BCZD0.5 BCZD0.5 (~50 мкм) Ni–BCZD0.5											
700 °С			Катод: H ₂ ($p_{H_2O} = 0.03$) p_{H_2O} на аноде				Анод: воздух ($p_{H_2O} = 0.3$) p_{CO_2} на катоде				
			0.01	0.1	0.2	0.3	0	0.5	0.7	0.8	0.9
U, V	1.3	$\eta F, \%$	28.0	50.8	57.5	61.9	61.9	65.0	68.6	69.4	68.7
	1.6	$\eta F, \%$	50.3	65.7	70.0	73.0	73.0	74.0	76.1	76.2	74.8
	1.3	t_H	0.826	0.878	0.896	0.905	0.905	0.902	0.910	0.910	0.906
	1.6	t_H	0.809	0.868	0.884	0.899	0.899	0.894	0.900	0.900	0.892

Обеим единичным ячейкам в целом присущи одинаковые тенденции. Увеличение

приложенного напряжения, $p\text{H}_2\text{O}$ в анодном пространстве и $p\text{CO}_2$ в катодном пространстве приводит к повышению фарадеевской эффективности. Что касается влияния температуры, то ее рост вызывает снижение фарадеевской эффективности. Выявленные тенденции напрямую связаны с изменением чисел переноса протонов.

В **заключении** перечислены основные результаты диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы проведены исследования, направленные на получение в однофазном и газоплотном виде протонпроводящих электролитов 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), изучение их функциональных свойств, разработку и аттестацию твердооксидных единичных ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера и определение условий их эффективной работы. К наиболее важным результатам можно отнести следующие:

1. Увеличение концентрации циркония в $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6) приводит к изменению кристаллической структуры (уменьшение параметра элементарной ячейки (a) при сохранении симметрии перовскита), 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, в том числе протонной, проводимости и повышение электронной). На основе комплексного анализа функциональных свойств были выбраны составы с $x = 0.3$ и 0.5 с целью их использования в качестве электролитов в твердооксидных электролизерах, предназначенных для получения H_2 и восстановления CO_2 соответственно.

2. Изготовлена и испытана единичная ячейка пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3, в основе которой 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 протонпроводящий электролит BCZD0.3 ($\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) толщиной ~ 15 мкм. Используя методы вольтамперометрии и осциллографии, 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 и парциальное давление водяного пара в анодном пространстве). Экспериментально выявлено, что увеличение парциального давления паров воды в анодном пространстве является эффективной стратегией для улучшения электролитических свойств электролита BCZD0.3 (уменьшение дырочной проводимости).

3. Изготовлена и испытана единичная ячейка CO_2 -конвертера NBN-BCZD0.5|BCZD0.5 ($\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной ~ 50 мкм)|Ni-BCZD0.5. С применением комплекса методов, включающих вольтамперометрию и электрохимическую импедансную

спектроскопию, выявлены закономерности влияния приложенного напряжения, парциального давления водяного пара в анодном пространстве и парциального давления углекислого газа в катодном пространстве на плотность тока, общее сопротивление ячейки, омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов. Установлено, что увеличение парциального давления паров воды в анодном пространстве может способствовать ухудшению электрохимической активности композитного электрода NBN–BCZD0.5. Рассмотрены процессы, протекающие в прикатодной области электролита BCZD0.5, и обнаружено, что увеличение парциального давления углекислого газа приводит к повышению равновесного парциального давления водяного пара, вследствие чего улучшается электроперенос в электролитной мембране.

4. Проведена оценка фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек пароводяного электролизера NBN|BCZD0.3|Ni–BCZD0.3 и CO₂-конвертера NBN–BCZD0.5|BCZD0.5|Ni–BCZD0.5. Выявлена взаимосвязь между изменением фарадеевской эффективности и вариацией внешних параметров (температура, приложенное напряжение и газовый состав атмосфер с обеих сторон электролитной мембраны). Уменьшение температуры, рост приложенного напряжения и увеличение парциального давления водяного пара в анодном пространстве и парциального давления углекислого газа в катодном пространстве приводит к повышению фарадеевской эффективности вплоть до 82.3%±3%.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide / T. da Silva Veras, T. S. Mozer, D. da Costa Rubim Messeder dos Santos, A. da Silva César // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 4. – P. 2018–2033.
2. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability / I. Dincer, C. Acar // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V 40. – № 34. – P. 11094–11111.
3. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С. П. Филиппов, А. Б. Ярославцев // *Успехи Химии*. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 627–643.
4. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production / C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O’Hayre // *Nature Energy*. – 2019. – V. 4. – P. 230–240.
5. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – V. 32. – № 5. – P. 751–767.
6. The pivotal role of the dopant choice on the thermodynamics of hydration and associations in proton conducting BaCe_{0.9}X_{0.1}O_{3-δ} (X = Sc, Ga, Y, In, Gd and Er) / A. Løken, T. S. Bjørheim, R. Haugsrud // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – № 46. – P. 23289–23298.

7. Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate / Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, S. M. Haile // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12. – № 7. – P. 647–651.
8. Yttrium-doped barium zirconate-cerate solid solution as proton conducting electrolyte: Why higher cerium concentration leads to better performance for fuel cells and electrolysis cells / D. Han, X. Liu, T. Bjørheim, T. Uda // *Advanced Energy Materials*. – 2021. – V. 11. – № 8. – P. 2003149.
9. Defect incorporation and transport within dense BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20) proton-conducting membranes / H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R. P. O'Hayre, D. S. Tsvetkov, R. J. Kee // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №. 9. – P. F581–F588.
10. Defect chemistry and transport within dense BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb) proton-conducting membranes / H. Zhu, S. Ricote, C. Duan, R. P. O'Hayre, R. J. Kee // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №. 10. – P. F845–F853.
11. The chemistry of imperfect crystals / F. A. Kröger. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1964. – 1039 p.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. A new Dy-doped BaCeO₃–BaZrO₃ proton-conducting material as a promising electrolyte for reversible solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, **N. Danilov**, G. Vdovin, J. Bu, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – P. 15390–15399.
2. Affinity of YBaCo₄O_{7+δ}-based layered cobaltites with protonic conductors of cerate-zirconate family / **N. A. Danilov**, A. P. Tarutin, J. G. Lyagaeva, E. Yu. Pikalova, A. A. Murashkina, D. A. Medvedev, M. V. Patrakeev, A. K. Demin // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 17. – P. 15418–15423.
3. Grain and grain boundary transport in BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln – Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / **N. Danilov**, E. Pikalova, J. Lyagaeva, B. Antonov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 366. – P. 161–168.
4. Functionality of lanthanum, neodymium, and praseodymium nickelates as promising electrode systems for proton-conducting electrolytes / Yu. G. Lyagaeva, **N. A. Danilov**, M. Yu. Gorshkov, G. K. Vdovin, B. D. Antonov, A. K. Demin, D. A. Medvedev // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V. 91. – P. 583–590.
5. Electricity/hydrogen conversion by the means of a protonic ceramic electrolysis cell with Nd₂NiO_{4+δ}-based oxygen electrode / **N. Danilov**, J. Lyagaeva, G. Vdovin, E. Pikalova, D. Medvedev // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – V. 172. – P. 129–137.
6. Transport properties of highly dense proton-conducting BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} materials in low- and high-temperature ranges / **N. A. Danilov**, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, A. K. Demin, P. Tsiakaras // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 284. – P. 551–559.

7. CO₂-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.

Тезисы докладов:

1. Perspective BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln = Y, Dy, Sm and Nd) proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells / J. Lyagaeva, E. Pikalova, **N. Danilov**, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // *Conference proceedings. 10th International conference on sustainable energy and environmental protection: Materials*. – Bled, Slovenia. – 2017. – P. 23–33.

2. Влияние концентрации Zr на электрохимические свойства протонпроводящих материалов BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} / **Н. А. Данилов**, Ю. Г. Лягаева, Д. А. Медведев, А. К. Демин // *Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием “Химия твердого тела и функциональные материалы”*. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 206.

3. Electrochemical properties of Dy-doped BaCeO₃–BaZrO₃ proton-conducting materials for application in SOFCs / J. G. Lyagaeva, **N. A. Danilov**, G. K. Vdovin, D. A. Medvedev, A. K. Demin // *Program and abstracts. 13th International symposium on systems with fast ionic transport*. – Minsk, Belarus. – 2018. – P. 106.

4. Транспортные свойства высокоплотных протонпроводящих материалов BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} / Д. А. Медведев, **Н. А. Данилов**, Ю. Г. Лягаева, А. К. Демин // *Труды XIV Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионика твердого тела”*. – Черногоровка. – 2018. – С. 93.

5. Оптимизированный воздушный электрод для твердооксидных электролизеров на протонных электролитах / Е. Ю. Пикалова, **Н. А. Данилов**, Ю. Г. Лягаева, Д. А. Медведев // *Труды XIV Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионика твердого тела”*. – Черногоровка. – 2018. – С. 224.

6. Особенности пароводяного электролиза в твердооксидных устройствах на основе протонпроводящих электролитов / Д. А. Медведев, Ю. Г. Лягаева, **Н. А. Данилов**, Г. К. Вдовин, Е. Ю. Пикалова // *Сборник тезисов докладов V Международной научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств”*. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 19.