



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук»
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛӚДЧАН
МИНИСТЕРСТВО

«Россияса наукаяс академиялӧн
Урал юкӧнса Коми наука шӧрин»
туялан удж нуӧдысь федеральной шӧрин
Федеральной канму
сьӧмкуд наука учреждение
(ТФШ РНА УрЮ Коми НИИ)



УТВЕРЖДАЮ
Директор
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
член-корр. РАН, д.б.н.
С.В. Дёгтева
« 30 » мая 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе

Данилова Николая Александровича

на тему «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»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Актуальность темы исследования

Работа Данилова Н.А. посвящена исследованию сложнооксидных протонпроводящих материалов, изучению их химической стабильности, функциональных свойств в зависимости от состава, определению возможности их использования в качестве электролитов в твердооксидных электролизерах для получения водорода и конверсии углекислого газа.

Поиск новых протонпроводящих электролитных и электродных материалов, исследования по оптимизации их функциональных свойств и разработка мероприятий по повышению производительности и эффективности электролизеров являются важными и актуальными задачами современного материаловедения. Исследования и разработки в области создания элементной базы распределённой энергетики на основе твердотельных оксидных систем соответствуют направлениям приоритетного развития науки, технологий и техники «Энергетика, энергосбережение, ядерная энергетика» (№8) и критической технологии «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику» (№ 15).

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 изученных 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 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 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 = $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$).

Выбор объектов исследования выполнен с целью получения новых материалов, перспективных в качестве протонпроводящих электролитов, новых вариантов единичных ячеек (электролит в контакте с электродами), перспективных по своим характеристикам для твердооксидных электролизеров.

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечены использованием комплекса современных методов исследования, применением сертифицированного оборудования, апробированных методов аттестации и воспроизводимостью экспериментальных данных, статистической обработкой результатов эксперимента, независимой экспертизой результатов при рецензировании опубликованных статей. Используемые в работе методология и методы исследования, физические модели и математический аппарат обоснованы и соответствуют задачам исследования.

Научные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и достоверны.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций заключается в следующем:

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) 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 проводимость, а Ce-обогащенные материалы ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.2$ и 0.3) характеризуются более высокой способностью к гидратации.

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 результатов исследования и выводов

Протонпроводящие материалы на основе составов $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ могут быть использованы в качестве электролитной мембраны твердооксидного электролизера для получения водорода и электролизера для получения водорода и восстановления углекислого газа соответственно.

Экспериментально выявлены факторы, влияющие 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) и предложены меры, способствующие повышению этих показателей. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации режимов работы лабораторных и макетных образцов.

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. 6 из 7 статей опубликованы в изданиях первого квартала по импакт-фактору.

Структура и объем работы

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

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором показана роль водорода в решении энергетических и экологических проблем; его получение методом электролиза воды; рассмотрены устройство, принцип действия, эффективность и классификация твердооксидных электролизеров (ТОЭ); рассмотрены механизмы и особенности протонного переноса в оксидных материалах; 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.

Третья глава посвящена исследованию функциональных свойств 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 ; BCZD x). Установлено, что спеченные керамические образцы BCZD x являются однофазными и имеют структуру типа перовскита с кубической симметрией, функциональные свойства BCZD x значительно изменяются с ростом концентрации циркония. Обоснован выбор состава материала электролита исходя из условий и области использования: 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 обладает приемлемой химической устойчивостью к CO_2 и удовлетворительными электролитическими свойствами.

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

тигнутых характеристик испытуемых ячеек с электрохимическими характеристиками единичных ячеек других электролизеров на основе протонпроводящих электролитов, описанных в научной литературе.

В пятой главе представлены результаты испытания единичной ячейки CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и 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 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$)).

Шестая глава посвящена оценке чисел протонного переноса электролитов и фарадеевской эффективности испытанных единичных ячеек пароводяного электролизера $\text{NBN|BCZD0.3|Ni-BCZD0.3}$ и CO_2 -конвертера $\text{NBN-BCZD0.5|BCZD0.5|Ni-BCZD0.5}$ и научно обоснованным мерам повышения эффективности.

После каждой главы сформулированы выводы.

В заключении представлены обобщенные результаты диссертационной работы, которые могут быть использованы для разработки макетов новых электролизеров на основе протонпроводящих электролитов.

Тема диссертации, её цели и решенные задачи соответствуют заявленной научной специальности. **Результаты**, полученные в ходе диссертационной работы, **удовлетворяют необходимым критериям** воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений. В целом материал работы изложен ясно, логично и убедительно, ощущается внутреннее единство исследования и корректность в подходе и обеспечении условий эксперимента, обсуждении полученных результатов и выводах. Заключение по работе соответствует результатам и отражает значимые выводы. По совокупности приведенных в диссертации результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные задачи решены и **поставленная в работе цель достигнута**. Диссертационная работа и автореферат логично структурированы и хорошо оформлены. **Содержание автореферата** в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы, её идеям и выводам. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Данные РФА для порошков, полученных при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, не приведены.
2. При исследовании химической стабильности порошков в парах воды и влажном углекислом газе требуют пояснения условия подготовки образцов. Порошки получены путем прокаливания шихты при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ или они получены при измельчении после спекания керамики?
3. В каком режиме снимали микрофотографии шлифов керамики? Чем обусловлена градация серого цвета на микрофотографиях?

4. Как влияет толщина функциональных слоев (электродов и электролита) на электрохимические характеристики единичных ячеек электролизера и как толщина этих слоев выбиралась? Для чего используется несущий катод с небольшим отличием по составу от функционального катода?

5. Почему не использовали метод прерывания тока для разделения на составляющие общего сопротивления единичной ячейки для CO_2 конвертера? Имеются ли данные по сопоставлению результатов разделения с использованием двух методов (метода прерывания тока и метода импедансной спектроскопии)?

6. В результате чего возникает нестехиометрия по кислороду и может ли она влиять на электрохимические характеристики материалов?

7. В перечне научных мероприятий и опубликованных автором статей отсутствуют публикации за период после 2018 года.

Все замечания не затрагивают принципиальные положения диссертационной работы, носят дискуссионный характер, не умаляют научной ценности и не влияют на общую положительную оценку.

С результатами работы следует ознакомить научные коллективы Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка) и МГУ им. М.В. Ломоносова. Кроме того, результаты работы могут быть полезны специалистам НПО «Центротех» (г. Новоуральск), ООО «Химэнерго» (г. Екатеринбург) и ОАО «ОНПП Технология» (г. Обнинск).

Заключение

Диссертационная работа Данилова Н.А является законченным научным исследованием, посвященным актуальной проблеме научного обоснования разработки протонпроводящих электролитических материалов для твердооксидных электролизеров для получения водорода и конверсии углекислого газа, изучению их химической стабильности и оптимизации электрохимических свойств исходных сложнооксидных соединений. Автором представлены научно обоснованные технологические разработки новых единичных ячеек твердооксидного электролизера для получения водорода и конверсии углекислого газа с использованием изученных протонпроводящих материалов в качестве электролитов. Выявлены факторы, оказывающие влияние на производительность и фарадеевскую эффективность твердооксидных электролизеров на основе новых 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) и предложены меры, способствующие повышению этих показателей.

По актуальности разрабатываемой темы, поставленных и решенных задач, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем предъявляемым ВАК требованиям и соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор Данилов Николай Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертационную работу Данилова Н.А. обсуждался и был одобрен на заседании семинара отдела химии и физики материалов Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол №2 от 23.05.2024) присутствовало 17 человек (14 относятся к категории научного персонала).

Отзыв составила Пийр Ирина Вадимовна, доктор химических наук (специальность 02.00.21 – «Химия твердого тела»), доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

И.В.Пийр

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)
167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ГСП-2,
ул. Коммунистическая, д. 24, тел. 8 (8212) 24-53-78.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН – обособленное подразделение
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.
e-mail: info@chemi.komisc.ru
http://www.komisc.ru

Подпись И.В. Пийр заверяю
Исполняющий обязанности
Главного ученого секретаря
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.х.н.



А.Я. Полле