

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.045.01, СОЗДАННОГО НА
БАЗЕ ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 19 июня 2024 г. № 6
о присуждении *Данилову Николаю Александровичу*, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите **17 апреля 2024 г., протокол № 5**, диссертационным советом 24.1.045.01, созданным на базе Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Данилов Николай Александрович, 08 августа 1993 года рождения, в 2015 г. окончил ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; в 2021 г. окончил аспирантуру ИВТЭ УрО РАН; работает научным сотрудником лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Медведев Дмитрий Андреевич*, заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

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,

Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией селективно проницаемой керамики и инжиниринга ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар, в своём положительном отзыве, подписанном Пийр Ириной Вадимовной, доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН указала, что диссертация Н.А. Данилова посвящена решению актуальной проблемы 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.

Соискатель имеет 50 опубликованных работ, в том числе **13 работ** по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано **7 статей** (вклад соискателя в каждой составляет не менее 40%).

Наиболее значимые научные работы:

1. Danilov, N. A. Transport properties of highly dense proton-conducting $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 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. <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 $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -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>

На автореферат поступили следующие положительные отзывы:

1. Кандидат химических наук *Лигидова Марина Нургалиевна*, доцент кафедры неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик. Имеются вопрос и замечание:

- Почему для электролизера не выбрали электролит $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$?
- Интересно посмотреть, как менялся состав порошков $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, выдержанных при 700 °С в течение 5 ч в парах воды и влажном CO_2 , во времени.

2. Кандидат химических наук *Оруджев Фарид Фахреддинович*, ведущий научный сотрудник лаборатории «Smart materials» Дагестанского государственного университета, г. Махачкала:

- Не обоснован выбор объекта изучения и необходимость замещения Се на Zr.
- Чем обусловлено снижение размеров зерен в образцах с большим содержанием Zr?
- Исследовалось ли влияние размеров кристаллитов на объемную проводимость?

3. Кандидат химических наук *Брагина Ольга Анатольевна*, старший научный сотрудник лаборатории материалов и технологий водородной энергетики Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск:

- В автореферате нет обоснования выбора состава протонпроводящих материалов.
- Как допирование цирконием влияет на кислородную нестехиометрию?
- В подписи к рисунку 5 англоязычный термин «фитинг» следует заменить.

4. Кандидат химических наук *Леонидов Илья Аркадьевич*, заместитель директора по научной работе Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Влияло ли соотношение Се и Zr на степень гидратации $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$?
- Каким способом определялась протонная проводимость в образцах?

5. Кандидат химических наук *Першин Павел Сергеевич*, директор Научно-исследовательского института водородной энергетики УрФУ, г. Екатеринбург:

- В чем различие между ресурсом работы и сроком эксплуатации электролизера?
- Зачем проводили измерения вне рабочего диапазона электролизера (150-500 °С)?

6. Доктор физико-математических наук *Бурмистров Владимир Александрович*, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов

Челябинского государственного университета, и кандидат химических наук **Коваленко Лилия Юрьевна**, доцент той же кафедры:

- Как изменился параметр кристаллической решетки образцов после их выдержки в парах воды и во влажном CO_2 ?
- Стабильность ячеек электролизера и CO_2 -конвертера во времени не изучена.

7. Доктор химических наук **Шляхтина Анна Викторовна**, главный научный сотрудник отдела кинетики и катализа лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва:

- Чем объяснить изменение интенсивностей отдельных дифракционных линий для $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.4$ и 0.5) после выдержки в парах воды (рис. 4а.)?
- Почему на рис. 4б у $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ после выдержки в CO_2 нет BaO и BaCO_3 ?

8. Доктор химических наук **Блатов Владислав Анатольевич**, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Самарского государственного технического университета, и кандидат химических наук **Морхова Елизавета Александровна**, старший преподаватель той же кафедры:

- Каким образом определяли плотность керамических образцов?
- С чем связан разрыв на рис. 7а в низкотемпературном диапазоне при $x = 0.2$?
- По какой причине для испытаний единичных ячеек не рассмотрен BCZD0.4?

9. Доктор химических наук **Патракеев Михаил Валентинович**, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Москва:

- Чем обусловлен выбор диспрозия в качестве компонента исследуемой системы?
- Стоило бы в диссертации сравнить влияние Y и Dy на свойства $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ и дать рекомендации о целесообразности исследований с другими РЗМ элементами.
- Почему о способности материалов к гидратации судят по косвенным признакам?
- Почему в автореферате нет данных по КТР исследуемых материалов?

10. Доктор химических наук **Садыков Владислав Александрович**, главный научный сотрудник отдела гетерогенного катализа Федерального исследовательского центра Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск: без вопросов и замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются признанными специалистами в области химии твердого тела и занимаются разработкой протонпроводящих мембран (Сафронова Е.Ю.) и электродных материалов (Меркулов О.В.) для электрохимических устройств. В лаборатории керамического материаловедения Института химии ведущей организации проводятся исследования, посвященные разработке научных основ создания новых керамических материалов с заданными свойствами.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан на примере допированных диспрозием церато-цирконатов бария комплексный подход к оптимизации состава твердооксидного электролита, включающий в себя анализ взаимосвязей между составом и физико-химическими свойствами, а также электрохимическую аттестацию в твердооксидных сборках;

предложены для применения в электрохимических устройствах два электролита из серии $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, один из которых ($x = 0.3$) обладает высокой проводимостью – 14.8 См см^{-1} при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере влажного водорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ атм}$) и химической стабильностью в отношении паров воды, а второй ($x = 0.5$) имеет меньшую проводимость (порядка 11.7 См см^{-1} в тех же условиях), но химически устойчив к углекислому газу;

доказана экспериментально перспективность использования предложенных протонпроводящих электролитов в качестве мембран в единичных ячейках твердооксидного пароводяного электролизера и конвертера углекислого газа с несущими никель-керметными катодами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что цирконий-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 составляющей в общую проводимость и пониженной способностью к гидратации по сравнению с электролитами, обогащенными церием ($x = 0.2$ и 0.3);

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов аттестации и исследования материалов и электрохимических ячеек (рентгенофазовый анализ; сканирующая электронная

микроскопия; рентгеноспектральный микроанализ; дилатометрия, высокотемпературный рентгенофазовый анализ; измерение электропроводности на постоянном токе; электрохимическая импедансная спектроскопия; вольтамперометрия и осциллография);

изложены закономерности изменения физико-химических свойств (фазового состава, кристаллической структуры, микроструктуры, керамических характеристик, химической стабильности и электротранспортных характеристик) протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при варьировании соотношения церия и циркония;

раскрыта связь между поляризационным сопротивлением электродов единичной ячейки CO_2 -конвертера и составом задаваемой газовой смеси ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$), заключающаяся в том, что наименьшее поляризационное сопротивление электродов достигается при наибольшем значении равновесного парциального давления водяного пара и наименьшем значении равновесного парциального давления углекислого газа;

изучено влияние внешних факторов (температуры, парциального давления кислорода и паров воды) на электропроводность протонпроводящих 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), с учетом которого могут быть выбраны условия, позволяющие минимизировать нежелательный дырочный перенос в реальных условиях работы электрохимических ячеек на основе этих электролитов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

создана единичная ячейка твердооксидного пароводяного электролизера на основе протонпроводящего электролита состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной 15 мкм, плотность тока которой находится на уровне мировых достижений (812 mA cm^{-2} при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$, приложенном напряжении 1.3 В и парциальном давлении паров воды в анодном пространстве 0.5 атм);

определено влияние внешних факторов (температуры, приложенного напряжения и газового состава атмосфер с обеих сторон электролитной мембраны) на электрохимические характеристики (плотность тока, фарадеевскую

эффективность, омическое сопротивление электролита и поляризационное сопротивление электродов) единичных ячеек твердооксидного пароводяного электролизера и CO₂-конвертера на основе протонпроводящих материалов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} (x = 0.3 и 0.5 соответственно), с учетом которого могут быть выбраны оптимальные режимы работы этих электрохимических устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном и аттестованном оборудовании (рентгеновские дифрактометры Rigaku D/MAX-2200VL/PC и Ultima IV, электронные микроскопы Jeol JSM-5900LV и TESCAN MIRA 3 LMU, энергодисперсионный спектрометр Oxford Instruments X-Max 80, дилатометр NETZSCH DIL 402 PC, регулятор Zirconia-318, потенциостат-гальваностат Amel 2550, анализатор частотного спектра импеданса Amel 2700 Z-Pulse, импедансметр Princeton Applied Research Parstat 2273-SVS и цифровой осциллограф Rigol DS1104Z);

установлены согласованность экспериментальных результатов, полученных с использованием различных методов исследования, а также их соответствие принятым теоретическим закономерностям.

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных данных (программа ImageJ для оценки среднего размера зерен керамики, программа ZView 2 для обработки спектров импеданса).

Личный вклад соискателя. Анализ литературы; синтез и физико-химическая аттестация материалов, исследование их свойств; изготовление электрохимических ячеек и их аттестация; обработка, оформление, анализ и обсуждение полученных данных; подготовка публикаций выполнены лично автором или при его участии.

В соответствии с паспортом специальности **1.4.6. Электрохимия** в диссертации изучены транспортные свойства протонпроводящих материалов состава BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-δ} (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6) и определены электрохимические характеристики твердооксидных электролизеров, в качестве электролитов в которых использованы составы с x = 0.3 и 0.5 (п. 1, 4, 9 и 10).

Результаты диссертации могут быть рекомендованы для использования в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск);

Институте физики твердого тела РАН и ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка); Челябинском государственном университете; ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва); Санкт-Петербургском государственном университете; ИВТЭ УрО РАН, Институте химии твердого тела УрО РАН и УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург).

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о необходимости в дальнейшем для более полного представления о процессах в электрохимической ячейке связать поляризационное сопротивление с перенапряжением на границе двух фаз; уточнить расчет плотности тока; определить выход по току традиционным способом, измерив объем выделившегося газа.

Соискатель Данилов Н.А. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы и согласился с перечисленными замечаниями.

Диссертация Данилова Н.А. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии твердых электролитов и водородной энергетики задача: выявлены закономерности изменения функциональных свойств сложнооксидных протонпроводящих материалов состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ при варьировании концентраций Ce и Zr, а также проанализированы перспективы их применения в твердооксидных электролизерах.

На заседании 19 июня 2024 г. диссертационный совет принял решение: присудить Данилову Н.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

При проведении тайного **голосования** диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **7** докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: **20** за, **0** против, **0** недействительных бюллетеней.

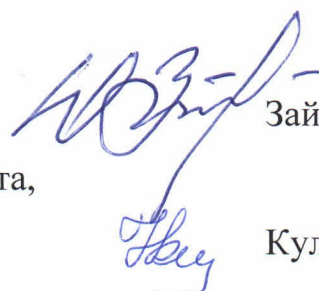
Председатель диссертационного совета,

д. хим. наук

Ученый секретарь диссертационного совета,

к. хим. наук





Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

21 июня 2024 г.