

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Данилова Николая Александровича

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

Актуальность избранной темы.

Водородная энергетика представляет собой одно из наиболее перспективных направлений в области возобновляемых источников энергии, способное решить ряд ключевых проблем современного мира. Использование водорода в качестве чистого и универсального энергоносителя может существенно снизить углеродный след, уменьшить зависимость от ископаемых видов топлива и обеспечить стабильное снабжение энергией. В условиях глобального изменения климата переход к экологически чистым источникам энергии становится особенно актуальным. Твердооксидные электролизеры на основе протонпроводящих электролитов играют важную роль в развитии водородной энергетике, позволяя эффективно преобразовывать электрическую энергию в химическую, производя водород с высокой эффективностью. Ключевым компонентом таких электролизеров являются электролитные функциональные материалы, среди которых выделяются соединения на основе BaCeO_3 , допированные различными элементами, такими как цирконий и иттрий. Эти материалы обладают высокой протонной проводимостью, термической стабильностью и химической совместимостью, однако они также имеют недостатки, включая склонность к химической деградации в определенных условиях эксплуатации. Основной проблемой остается необходимость дальнейшей оптимизации состава материалов для повышения их долговечности и эффективности. Диссертационная работа Данилова Н.А. направлена на системное изучение функциональных свойств протонпроводящих материалов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и определение перспектив их применения в твердооксидных электролизерах. Проведение подобных комплексных исследований включает в себя анализ корреляций между составом, термомеханическими характеристиками и транспортными свойствами материалов, а также их электрохимическую аттестацию в твердооксидных сборках. Таким образом, тематика диссертационной работы является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Подтверждением актуальности работы является ее поддержка РФФИ, РНФ и грантом Правительства Российской Федерации.

Обоснованность выбора методов исследования. Соответствие экспериментальных методик современному состоянию экспериментальных возможностей.

Исследование выполнено на очень высоком экспериментальном уровне с применением современного и надежного оборудования, что обеспечило адекватное решение поставленных задач. Для получения однофазных электролитных материалов и ионно-электронного проводника использовались цитрат-нитратный и керамический методы синтеза соответственно. Фазовый состав и кристаллическая структура определялись при помощи рентгеновской дифракции. Для изучения морфологии керамических образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия в комбинации со специализированным программным обеспечением, позволяющим провести оценку среднего размера зерен керамики. Равномерность распределения элементов по поверхности контролировалась при помощи рентгеноспектрального микроанализа. Определение термических коэффициентов линейного расширения электролитных и электродных материалов при помощи высокотемпературной рентгеновской дифракции и дилатометрических измерений позволило получить основополагающую информацию о микро- и макроструктурных изменениях и сделать

вывод о термомеханической совместимости материалов. Транспортные свойства материалов исследовались на переменном и постоянном токе в широком температурном диапазоне в атмосферах с различной концентрацией паров воды. В работе представлено детальное описание изготовления ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера с использованием, отработанного и хорошо зарекомендовавшего себя метода совместной прокатки. Вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия и осциллография использовались для электрохимической аттестации единичных ячеек пароводяного электролизера и CO_2 -конвертера. Таким образом, выбор методов исследования является обоснованным, а используемые методики соответствуют современным экспериментальным стандартам и возможностям.

Достоверность полученных данных и объективность оценки погрешностей.

Измерения физико-химических характеристик материалов проводились на современном оборудовании, изготовленном ведущими мировыми производителями научных приборов, что обеспечило высокую достоверность данных. Экспериментальные и расчетные характеристики представлены с адекватной точностью. При интерпретации результатов диссертант опирается на общепринятые научные концепции и представления. Важно отметить, что все полученные результаты в диссертационном исследовании детально анализируются, приводятся объяснения практически всех обнаруженных закономерностей и особенностей, в том числе путем сопоставления с литературными данными. В случае отсутствия однозначной интерпретации полученных данных, рассматривается широкий спектр гипотез. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что полученные в работе данные являются достоверными.

Научная новизна результатов.

Диссертационная работа строится на первоначальном получении и последующем исследовании 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). Впервые были изучены их функциональные свойства, а также выявлены закономерности изменения физико-химических и электрохимических характеристик при изменении концентрации циркония. Впервые обнаружено, что Се-обогащенные материалы обладают меньшей дырочной проводимостью и большей способностью к гидратации по сравнению с Zr-обогащенными материалами. Аттестация химической стабильности материалов в газовых смесях, содержащих пары воды и углекислый газ, позволила оценить перспективы применения твердых растворов в качестве протонпроводящего функционального материала для твердооксидных электрохимических ячеек. Важным научным достижением стало выявление закономерности влияния различных факторов, таких как температура, напряжение и парциальные давления водяного пара и углекислого газа, на работу твердооксидных электролизеров и CO_2 -конвертеров. Эти закономерности открывают новые возможности для оптимизации работы электролизеров и повышения их эффективности в электрохимических процессах. Важно отметить, что ряд результатов, полученных при проведении работы, опубликован в международных журналах с высокими наукометрическими показателями. Например, работа по CO_2 -стимулированному процессу генерации водорода в протонной керамической электролизной ячейки опубликована в Journal of Materials Chemistry A. По неформальной классификации (на основе импакт-фактора) данная работа является ведущей в своей области и обладает значительным влиянием на развитие науки. Таким образом, результаты диссертационной работы являются важным шагом в развитии технологий твердооксидных электролизеров, а также вносят весомый вклад в область исследований твердых электролитов и электрохимических процессов.

Обоснованность принятых физических, математических, экспериментальных моделей.

Используемые в диссертационной работе физические и экспериментальные модели широко распространены в исследованиях физико-химических свойств смешанных проводников на основе оксидов и являются достаточно обоснованными. Интерпретация экспериментальных данных по электропроводности ведется с привлечением устоявшихся представлений о механизмах переноса и дефектообразования в протонпроводящих оксидах. В частности, представленный анализ характера изменения поляризационного сопротивления CO_2 -конвертера на основе расчета равновесных парциальных давлений газовых компонентов в катодном пространстве, позволил установить влияние концентрации паров воды в катодном пространстве на количество протонных носителей заряда в электролите. Другим показательным примером применения физических и экспериментальных моделей является оценка производительности изготовленных единичных ячеек, основанная на законе Фарадея.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Высокая степень обоснованности научных положений в диссертации основана на тщательном экспериментальном анализе, выполненном с применением современного и надежного оборудования. Экспериментальные данные, дополняя друг друга, тщательно интерпретируются с учетом существующих теоретических концепций, что подтверждает достоверность полученных результатов. Кроме того, систематическое сопоставление выявленных тенденций в изменении свойств исследуемых материалов с аналогичными данными из литературы играет ключевую роль. Этот аналитический подход не только устраняет сомнения в правильности сделанных выводов, но и подчеркивает значимость исследования.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта.

Комплексное исследование, проведенное соискателем, открывает широкие перспективы для развития области твердооксидных электролизеров и CO_2 -конвертеров. Во-первых, было установлено, что изменение концентрации циркония в материалах существенно влияет на их кристаллическую структуру, микроструктуру, химическую стабильность и параметры электропереноса. Например, увеличение концентрации циркония улучшает устойчивость материалов к углекислому газу, что особенно важно для промышленных процессов, направленных на восстановление CO_2 . Во-вторых, разработка и тестирование электролизера на основе совместимых функциональных материалов позволяет повысить эффективность разложения воды на водород и кислород. Примером может служить использование протонпроводящего электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, который обеспечивает высокую производительность и стабильность при работе в условиях высокого парциального давления водяного пара. Такие устройства не только уменьшают энергопотребление, но и способствуют снижению выбросов парниковых газов, что является актуальной задачей в контексте борьбы с изменением климата. Кроме того, исследования влияния различных параметров на работу устройств позволяют оптимизировать их функционирование. Например, увеличение парциального давления углекислого газа в катодном пространстве CO_2 -конвертера способствует улучшению электропереноса и повышению эффективности устройства. Это важно для повышения производительности и стабильности в различных условиях эксплуатации. Наконец, оценка фарадеевской эффективности единичных ячеек подтверждает их потенциал для эффективного применения в практических условиях. Так, фарадеевская эффективность, достигнутая в исследовании, составляет до 82.3%, что указывает на высокую эффективность и низкие потери энергии. Эти исследования важны для развития технологий, основанных на водородной энергетике, и способствуют переходу к более

устойчивым и экологически чистым источникам энергии. Таким образом, полученные результаты имеют существенное значение для научного сообщества и практики и могут быть использованы в разработке новых энергетических систем и технологий.

Наличие внутреннего единства: соответствие полученных результатов поставленным целям и задачам, содержание автореферата – основным идеям и выводам диссертации, содержание диссертации – содержанию и качеству опубликованных работ, темы диссертации – заявленной научной специальности.

Диссертационная работа Данилова Н.А. характеризуется четко выстроенной внутренней структурой и последовательностью изложения. Шесть глав работы логически связаны между собой и последовательно раскрывают исследуемую тему, точно соответствуя первоначально запланированным этапам исследования. Все полученные результаты полностью соответствуют поставленным целям и задачам исследования. Выводы и заключения, представленные в диссертации, основаны на тщательно проведенных экспериментах и аналитических расчетах, что подтверждает их достоверность и научную обоснованность. Автореферат верно отражает содержание диссертации, передавая основные идеи и выводы исследования. Работа строго соответствует заявленной научной специальности 1.4.6. Электрохимия, что подтверждается качеством и содержанием опубликованных результатов. Таким образом, диссертация демонстрирует высокий уровень внутреннего единства и соответствия заявленной научной области, обеспечивая целостность и научную ценность представленных результатов.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата.

Подготовленная диссертация и автореферат отличаются высоким качеством оформления и четкой структурой. Важно отметить наличие ясной логической связи между разделами и последовательное изложение материала. Автор грамотно использует различные форматы представления информации, такие как графики, таблицы и формулы, что облегчает восприятие материала. Это способствует лучшему пониманию основных концепций и результатов работы. Текстовое оформление соответствует требованиям академического стиля. Таким образом, оформление диссертации и автореферата заслуживает высокой оценки.

Вопросы и замечания:

1) В литературном обзоре не хватает информации об актуальности электрохимического процесса генерации водорода, сопряженного с восстановлением углекислого газа, в CO_2 -конвертерах; заключение диссертационной работы имело бы более высокую степень полноценности, в случае наличия описания влияния допирования диспрозием на керамические, термомеханические и электрохимические свойства протонпроводящих материалов состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

2) В работе, при синтезе протонпроводящих оксидов $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ использована спекающая добавка CuO . Каковы возможные сценарии химического взаимодействия с CuO : образование твердых растворов с компонентами основного материала или сегрегация медьсодержащих фаз на границах зерен? Какое влияние может оказать спекающая добавка на химию дефектов, включая количество и типы точечных дефектов (кислородные вакансии, протоны, и т.д.), а также на транспортные свойства материала?

3) Стр. 60, рисунок 3.7. Состав $x=0.6$ выбивается из обозначенной тенденции уменьшения объемной проводимости с ростом концентрации циркония. В частности, его уровень объемной проводимости и соответствующая энергия активации близки к образцу

$x=0.4$. С чем связано данное отклонение?

4) Почему в качестве электролита для пароводяного электролизера было отдано предпочтение составу $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$, тогда как $BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ также обладающий химической стабильностью в H_2O , демонстрирует наилучшие транспортные свойства среди исследованных твердых растворов?

5) Рассчитанный теоретически достижимый поток водорода растет с увеличением pCO_2 в катодном пространстве CO_2 -конвертера. Как это коррелирует с уменьшением равновесной концентрации паров воды в диапазоне pCO_2 от 0.5 до 0.9? Какое влияние оказывает равновесное парциальное давление водорода на поляризационное сопротивление CO_2 -конвертера?

Заключение

Данные замечания не умаляют ценности исследования и не снижают общей высокой оценки работы. Представленная диссертация «Протонпроводящие материалы $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$: транспортные свойства и применение в твердооксидных электролизерах» представляет собой законченное и научно квалифицированное исследование, отвечающее требованиям ВАК и соответствующее критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции). Работа привносит новые фундаментальные результаты в область электролитных материалов и представляет собой значимый вклад в развитие электрохимии твердых электролитов. Научно обоснованные технологические решения по генерации водорода в твердооксидных электролизерах, представленные в диссертации, обладают значительным потенциалом для промышленного применения и способны сыграть ключевую роль в реализации стратегии технологического развития Российской Федерации. Автор диссертации, Николай Александрович Данилов, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент: Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук по специальности 02.00.21. «Химия твердого тела», старший научный сотрудник, заведующий Лаборатории селективно проницаемой керамики и инжиниринга Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

«03» март 2024 г.

Меркулов О.В.

Подпись О.В. Меркулова заверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН



Липина О.А.

Контактная информация:

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, ИХТТ УрО РАН.

Телефон: +7 (343) 374-52-19

e-mail: merkulov@ihim.uran.ru