

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

Ключевым фактором снижения выбросов парниковых газов является переход на безуглеродную энергетику. В связи с этим на сегодняшний день разработка технологий и устройств генерации и накопления энергии с низким углеродным следом является крайне важной проблемой. Наиболее перспективными и развитыми технологиями для электроснабжения мощностью до 100 кВт являются водородно-воздушные топливные элементы. Таким образом, получение чистого водорода для использования в качестве топлива в топливных элементах является крайне актуальной задачей на сегодняшний день. Метод получения водорода, основанный на электролизе воды, имеет большое число преимуществ и соответствует требованиям о снижении углеродного следа. Поиск электролитов, обладающих комплексом необходимых функциональных свойств, для таких устройств является важной задачей. В качестве объектов исследования в диссертационной работе Данилова Николая Александровича были выбраны протонпроводящие сложные оксиды со структурой перовскита состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с различным соотношением атомов церия и циркония. **Целью** исследования являлось выявление закономерностей изменения проводящих свойств в зависимости от состава материала, а также внешних условий (среды, температуры и влажности) и обоснование возможностей их применения в твердооксидных электролизерах. Таким образом, **актуальность научного исследования** не вызывает сомнений, а возможности практического применения полученных результатов продемонстрированы в работе.

Результаты, представленные в диссертации, безусловно, имеют **научную новизну**. Изучение влияния соотношения циркония и церия в сложных оксидах состава $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ на процесс протонного переноса при различных температурах, влажностях и составах сред позволило установить, что определяющий вклад в электроперенос в материалах с более высоким содержанием циркония при температурах выше 500°C вносит дырочная проводимость. Такой результат может быть использован в дальнейшем для прогнозирования функциональных свойств подобных материалов.

К несомненным преимуществам работы можно отнести результаты испытания полученных материалов в лабораторных макетах устройств (электролизера водяного пара и конвертера углекислого газа). Показано, что изменение соотношения атомов циркония и церия в разработанных материалах позволяет добиться их стабилизации в атмосфере углекислого газа. Установлена взаимосвязь между рабочими параметрами ячейки электролизера и конвертера CO_2 и ее фарадеевской эффективностью. Таким образом, **практическая значимость** результатов работы не вызывает сомнений.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются использованием комплекса современных инструментальных методов исследования, а также системным подходом автора к изучению свойств материалов и влиянию различных параметров. Научные положения, выносимые на защиту, и выводы соответствуют поставленным цели и задачам и не противоречат литературным данным. Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, а также апробированы на международных и всероссийских конференциях.

Диссертация Данилова Николая Александровича по **содержанию и структуре** соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа включает в себя введение, обзор литературных данных, описание методики экспериментальных

исследований, результаты и их обсуждение, выводы, список использованных источников (154 наименования). Работа изложена на 149 страницах и содержит 61 рисунок и 12 таблиц.

Во **введении** содержатся постановка цели и задач диссертационного исследования, отмечается актуальность, обсуждаются научная новизна, теоретическая и практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных, в котором описаны электролизные методы получения водорода, обоснованы преимущества твердооксидных электролизеров на основе протонпроводящих электролитов и рассмотрены особенности протонного переноса в таких материалах. Приведены примеры высокотемпературных протонпроводящих электролитов и отмечены их недостатки. На основании обобщения литературных данных обоснован выбор объектов исследования.

Во **второй главе** описаны методики получения материалов и методы их исследования.

Третья глава посвящена исследованию функциональных свойств полученных протонпроводящих материалов. Показано, что внедрение атомов циркония приводит к уменьшению объема элементарной ячейки и снижению протонной проводимости с увеличением его количества. Важным заданием для обоснования возможностей использования разработанных материалов в электрохимических устройствах являлось исследование их химической стабильности в парах воды и в атмосфере углекислого газа. Установлен вклад различных типов проводимости в общую проводимость в низко- и высокотемпературном диапазоне. Показано, что для материалов с более высоким содержанием циркония по сравнению с церием характерно доминирование дырочной проводимости.

В **четвертой главе** описаны результаты испытания ячейки пароводяного электролизера с электролитом состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Показана химическая и термическая совместимость компонентов ячейки, а

также влияние параметров испытания на производительность. Высокая электрохимическая активность анода $\text{Nd}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$ и низкое сопротивление электролита позволили достигнуть более высокую производительность по сравнению с результатами, представленными в литературных источниках.

Пятая глава посвящена результатам испытания ячейки конвертера углекислого газа на основе электролита сложного оксида состава $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, обладающего высокой химической стабильностью по отношению к углекислому газу и удовлетворительными транспортными свойствами.

В **шестой главе** представлены результаты оценки фарадеевской эффективности макетов электролизера и конвертера углекислого газа, которая превышает 80 и 75%, соответственно. Выявлено влияние внешних параметров на эффективность устройств.

На основании обобщения полученных результатов сформулированы обоснованные **выводы** по работе, которые соответствуют ее цели и задачам.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы

1. В обзоре литературы и обосновании актуальности работы не уделено внимание описанию конвертеров углекислого газа. Выбор объектов исследований не всегда достаточно обоснован в работе. Исследуемыми материалами являются допированные диспрозием церато-цирконаты бария с различным содержанием циркония. Причина, по которой за основу был выбран состав с соотношением $\text{Ba}/\text{Dy}=5$, не приведена. Выбор в качестве электролита для пароводяного электролизера материала состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ не очевиден, поскольку наряду с одинаковой стабильностью образец с $x=0.2$ имеет более высокую проводимость.

2. На рентгенограммах образцов, спеченных при 1450 °С (рисунок 3.1 в диссертации), а также образцов после обработки водяным паром (рисунок 3.5а), наблюдается изменение соотношений интенсивностей пиков в

зависимости от количества циркония и церия. Возможно, изменение связано с морфологией материалов. В работе не приведено описание этого эффекта.

3. Для формирования керамических образцов выбрана температура 1450 °С, в то время как однофазные образцы получаются уже при 1100 °С. Интересным направлением работы было бы изучение возможности снижения температуры получения образцов, что могло бы повлиять на величину проводимости и вклады зернограничной и объемной проводимостей.

4. Для спекания образцов в качестве добавки используется CuO. По данным РСМА в составе полученных керамических образцов медь отсутствует, а суммарное содержание элементов, приведенное в таблице на рисунке 3.4, превышает 100%. Присутствует ли медь в полученных материалах и в каком состоянии?

5. В работе указано, что получена газоплотная керамика, однако не описано, каким образом контролировали проницаемость газов через полученные образцы.

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования, по большей части, не являются принципиальными, носят дискуссионный и рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление от работы.

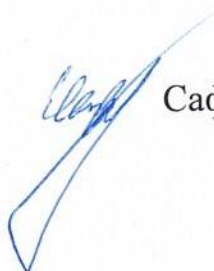
Заключение

На основании рассмотрения материалов диссертации, автореферата и публикаций автора можно заключить, что представленная работа является законченным научно-квалификационным исследованием. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации. По новизне, актуальности, теоретической и практической значимости проведенных исследований и их результатов диссертационная работа 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», отвечает требованиям ВАК РФ и соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения

ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Данилов Николай Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук (специальность 1.4.15. Химия твердого тела)



Сафронова Екатерина Юрьевна

31.05.2024 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

рабочий телефон: +7 (495) 775-65-85 (доб. 411)

e-mail: safronova@igic.ras.ru

Подпись Сафроновой Е.Ю. заверяю

Ученый секретарь ИОНХ РАН,

кандидат технических наук



Марьина

Галина

Евгеньевна