

ПРОТОКОЛ № 5

заседания диссертационного совета 24.1.045.01
на базе Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

от 17 апреля 2024 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: д. хим.наук, профессор Степанов Виктор Петрович, к. хим.наук Кулик Нина Павловна, д. хим.наук Анимица Ирина Евгеньевна, д. хим.наук Архипов Павел Александрович, д. хим.наук Бронин Дмитрий Игоревич, д. хим.наук Дунюшкина Лилия Адиевна, д. хим.наук Елшина Людмила Августовна, д. хим.наук, доцент Закирьянова Ирина Дмитриевна, д. хим.наук Медведев Дмитрий Андреевич, д. хим.наук, профессор РАН Новоселова Алена Владимировна, д. техн.наук, доцент Потапов Алексей Михайлович, д. хим.наук Смоленский Валерий Владимирович, д. хим.наук Суздальцев Андрей Викторович, д. хим.наук, доцент Тарасова Наталия Александровна, д. хим.наук Ткачев Николай Константинович, д. хим.наук Ткачева Ольга Юрьевна, д. хим.наук Филатов Евгений Сергеевич, д. хим.наук, профессор Хохлов Владимир Антонович – всего 18 человек из 27 членов совета.

СЛУШАЛИ: председателя экспертной комиссии Дунюшкину Лилию Адиевну 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».

Работа выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН и представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «1.4.6. Электрохимия». Руководитель – доктор химических наук Медведев Дмитрий Андреевич.

Комиссия в составе членов диссертационного совета Дунюшкиной Л.А., Анимицы И.Е. и Тарасовой Н.А. ознакомилась с диссертационной работой и считает:

1. Тематика диссертационной работы, область и объекты исследования соответствует профилю совета, паспорту заявленной специальности «1.4.6. Электрохимия» и отрасли науки. Направления диссертационной работы отвечают следующим пунктам паспорта специальности: п.1 «транспортные свойства твердых ион-проводящих систем» $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.6); п.4 «теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз» протонпроводящий электролит/электрод; п.9 «экспериментальные исследования... электролизеров» на основе протонпроводящих электролитов; п.10 «оптимизация электролитов, устройства для преобразования электрической энергии».

2. Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных; синтезе, физико-химической аттестации и исследовании функциональных свойств материалов; изготовлении электрохимических ячеек и их аттестации; обработке, анализе и обсуждении полученных экспериментальных данных; подготовке научных публикаций.

3. Научная новизна и теоретическая значимость диссертационной работы заключаются в следующем:

- 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.

- Впервые показано, что для Zr-обогащенных материалов ($\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5$ и 0.6) характерны более высокая дырочная проводимость и низкие степени гидратации (концентрации протонов) 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).

- 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).

4. Практическая значимость работы:

- Синтезированы протонпроводящие материалы, которые могут быть использованы в качестве электролитных мембран: $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – в твердооксидных пароводящих электролизерах для получения водорода, $\text{BaCe}_{0.3}\text{Zr}_{0.5}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ – в CO_2 -конвертерах для получения водорода и восстановления углекислого газа.

- 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

5. Основное содержание диссертационной работы отражено в 13 печатных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 6 публикациях в материалах международных конференций.

Результаты работы апробированы на 5 научно-практических мероприятиях с международным участием в Санкт-Петербурге, Минске, Черногловке, а также в г. Блед (Словения).

6. Текст диссертации представляет собой самостоятельную научно-квалификационную работу. Оригинальность работы, определённая с помощью экспертной системы «РУКОНТЕКСТ», составляет 87.86% (без списка литературы) <http://text.rucont.ru/History/ReviewItem?h=59123806D26B50C88E606CF0935A8188>). На заимствования приходится 12.14%. К их числу относятся часто употребляемые во введениях диссертационных работ формулировки, общепринятые термины, а также устоявшиеся выражения.

Диссертация удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции) и может быть представлена к защите в нашем совете.

7. В качестве ведущей организации рекомендуется ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения РАН». В лаборатории керамического материаловедения Института химии этого центра проводятся исследования, посвященные разработке научных основ создания новых материалов с заданными свойствами

и функциями. В частности, сотрудники лаборатории занимаются синтезом материалов с пироклорной и перовскитоподобной структурами, а также изучением и оптимизацией их функциональных свойств.

Список публикаций сотрудников лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Koroleva, M. S. Enhancement of Bi-based niobate pyrochlores conductivity with Ru-doping. Structural, optical, and electrical properties / M. S. Koroleva, A. G. Krasnov, I. V. Piir // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – №. 59. – P. 22712–22717. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.423>
2. Koroleva, Mariia S. Structural and electrical properties of Mg–Cu- and Mg–Cu–Li-doped bismuth niobate semiconductors with the pyrochlore structure / Mariia S. Koroleva, Aleksei G. Krasnov, Denis A. Osinkin, Dina G. Kellerman, Andrey S. Stoporev, Irina V. Piir // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – №. 5. – P. 7806–7813. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.290>
3. Piir, I. V. Effect of Codoping on the Electrical Properties of Magnesium- and Copper-Containing Bismuth Niobate with Pyrochlore-Type Structure / I. V. Piir, M. S. Koroleva, V S. Maksimov // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93. – №. 2. – P. 358–362. <https://doi.org/10.1134/S1070363223020172>
4. Koroleva, Mariia S. Structural, Optical, Luminescence, and Electrical Properties of Eu/Li- and Eu/Na-Codoped Magnesium Bismuth Niobate Pyrochlores / Mariia S. Koroleva, Aleksey V. Ishchenko, Maxim I. Vlasov, Aleksei G. Krasnov, Elena I. Istomina, Igor R. Shein, Ilya A. Weinstein, Irina V. Piir // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61. – №. 24. – P. 9295–9307. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01037>
5. Krasnov, A. G. Li- and Na-doped bismuth titanate pyrochlores: From the point of view ab initio calculation and experiment / A. G. Krasnov, M. S. Koroleva, I. V. Piir, I. R. Shein // Solid State Ionics. – 2022. – V. 379. – P. 115904. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115904>
6. Koroleva, Mariia S. Effect of Li and Li-RE co-doping on structure, stability, optical and electrical properties of bismuth magnesium niobate pyrochlore / Mariia S. Koroleva, Aleksei G. Krasnov, Anatoliy Senyshyn, Alexander Schökel, Igor R. Shein, Maxim I. Vlasov, Irina V. Piir // Materials Research Bulletin. – 2022. – V. 145. – P. 111520. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111520>
7. Koroleva, M. S. Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study / M. S. Koroleva, A. G. Krasnov, A. Senyshyn, A. Schökel, I. R. Shein, M. I. Vlasov, I. V. Piir // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 858. – P. 157742. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157742>

Согласие предлагаемой ведущей организации получено.

В качестве официальных оппонентов рекомендуются:

Сафронова Екатерина Юрьевна, доктор химических наук по специальности «1.4.15. Химия твердого тела», старший научный сотрудник лаборатории ионики функциональных материалов ФГБУН Института общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН.

Сафронова Е.Ю. – специалист в области химии твердого тела, автор 97 статей. Областью ее научных интересов является разработка и совершенствование протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов. Список научных работ, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Safronova, Ekaterina Yu. Approaches to the Modification of Perfluorosulfonic Acid Membranes / Ekaterina Yu. Safronova, Anna A. Lysova, Daria Yu. Voropaeva, Andrey B. Yaroslavtsev // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 721. <https://doi.org/10.3390/membranes13080721>
2. Safronova, Ekaterina Yu. Correlation between Nafion Morphology in Various Dispersion Liquids and Properties of the Cast Membranes / Ekaterina Yu. Safronova, Daria Yu. Voropaeva, Dmitry V. Safronov, Nastasia Stretton, Anna V. Parshina, Andrey B. Yaroslavtsev // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 13. <https://doi.org/10.3390/membranes13010013>
3. Safronova, E. Yu. Chemical Stability of Hybrid Materials Based on Nafion® Membrane and Hydrated Oxides / E. Yu. Safronova, O. V. Korchagin, V. A. Bogdanovskaya, A. B. Yaroslavtsev // Membranes and Membrane Technologies. – 2022. – V. 4. – № 6. – P. 414–422. <https://doi.org/10.1134/S2517751622060087>
4. Safronova, E. Yu. Effect of ultrasonic treatment of Nafion® solution on the performance of fuel cells / Ekaterina Yu. Safronova, Oleg V. Korchagin, Vera A. Bogdanovskaya, Andrey B. Yaroslavtsev // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32. – № 2. – P. 224–225. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.03.023>
5. Safronova, E. Yu. On the Influence of Solvent and Ultrasonic Treatment on Properties of Cast Nafion® Membranes / E. Yu. Safronova, D. Yu. Voropaeva, S. A. Novikova, A. B. Yaroslavtsev // Membranes and Membrane Technologies. – 2022. – V. 4. – № 1. – P. 39–47. <https://doi.org/10.1134/S2517751622010073>
6. Porozhnyy, M. V. Physicochemical and electrochemical characterization of Nafion-type membranes with embedded silica nanoparticles: Effect of functionalization / M. V. Porozhnyy, S. A. Shkirskaya, D. Yu. Butylskii, V. V. Dotsenko, E. Yu. Safronova, A. B. Yaroslavtsev, S. Deabate, P. Huguet, V. V. Nikonenko // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 370. – P. 137689. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137689>
7. Safronova, E. Yu. Effect of Ultrasonic Treatment of Nafion® Polymer Solutions on Properties of Membranes Obtained by a Casting Procedure / E. Yu. Safronova, A. B. Yaroslavtsev // Membranes and Membrane Technologies. – 2021. – V. 3. – № 1. – P. 8–14. <https://doi.org/10.1134/S2517751621010078>
8. Safronova, E. Yu. The effect of ultrasonication of polymer solutions on the performance of hybrid perfluorinated sulfonic acid membranes with SiO₂ nanoparticles / Ekaterina Yu. Safronova, Polina A. Yurova, Amir M. Ashrafi, Aleksandr V. Chernyak, Andrey V. Khoroshilov, Andrey B. Yaroslavtsev // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – V. 165. – P. 104949. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104959>
9. Prikhno, I. A. Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity / I. A. Prikhno, E. Yu. Safronova, I. A. Stenina, P. A. Yurova, A. B. Yaroslavtsev // Membranes and Membrane Technologies. – 2020. – V. 2. – № 4. – P. 265–271. <https://doi.org/10.1134/S2517751620040095>
10. Safronova, E. Yu. The transformation and degradation of Nafion® solutions under ultrasonic treatment. The effect on transport and mechanical properties of the resultant membranes / E. Yu. Safronova, Gerald Pourcelly, A. B. Yaroslavtsev // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – V. 178. – P. 109229. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109229>

Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук по специальности «02.00.21 - Химия твердого тела», старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения РАН.

Меркулов О.В. – специалист в области химии твердого тела, автор 40 статей. Областью его научных интересов является изучение функциональных свойств электродных материалов, пригодных для различных электрохимических устройств. Список публикаций, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Merkulov, O. V. Impact of oxygen vacancies on thermal and electronic transport of donor-doped $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ / O. V. Merkulov, I. V. Shamsutov, M. A. Ryzhkov, E. V. Chulkov, V. P. Zhukov // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – V. 326. – P. 124231. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124231>
2. Politov, B. V. The influence of strontium deficiency on thermodynamics of defect formation, structural stability and electrical transport of $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid solutions with an excess tantalum content / B. V. Politov, J. C. Waerenborgh, I. R. Shein, O. V. Merkulov // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – V. 25. – P. 26692–26715. <https://doi.org/10.1039/D3CP02781C>
3. Markov, A. A. Development of Membrane Reactor Coupling Hydrogen and Syngas Production / A. A. Markov, O. V. Merkulov, A. Y. Suntssov // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 626. <https://doi.org/10.3390/membranes13070626>
4. Koryakov, A. D. Defect equilibrium and charge transport in $\text{R}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$ (R = La, Nd, Y, Ho): The effect of cation type / A. D. Koryakov, S. S. Nikitin, O. V. Merkulov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 937. – P. 168428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168428>
5. Nikitin, S. S. High-temperature mixed conductivity in $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6-\delta}$ / S. S. Nikitin, M. A. Zavyalov, M. S. Dyakina, O. V. Merkulov, M. V. Patrakeev // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05716-2>
6. Markov, A. A. Exploring the defect equilibrium and charge transport in electrode material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ / A. A. Markov, S. S. Nikitin, O. V. Merkulov, M. V. Patrakeev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – V. 36. – P. 21892–21903. <https://doi.org/10.1039/D2CP02875A>
7. Merkulov, O. V. Impact of A-Site Cation Deficiency on Charge Transport in $\text{La}_{0.5-x}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-d}$ / O. V. Merkulov, R. R. Samigullin, A. A. Markov, M. V. Patrakeev // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 5990. <https://doi.org/10.3390/ma14205990>
8. Nikitin, S. S. High-temperature charge transport in $\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{FeO}_{3-\delta}$: the influence of various factors / S. S. Nikitin, O. V. Merkulov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev // Dalton Transactions. – 2021. – V. 33. – P. 11429–11439. <https://doi.org/10.1039/D1DT02050A>
9. Merkulov, O. V. High-temperature transport properties of $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ / O. V. Merkulov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – V. 149. – P. 109820. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109820>
10. Nikitin, S. S. Defect chemistry and charge transport in $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ / S. S. Nikitin, E. N. Naumovich, O. V. Merkulov, I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev // Acta Materialia. – 2021. – V. 203. – P. 116489. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116489>

Согласие предполагаемых оппонентов получено.

Комиссия рекомендует принять диссертацию Данилова Н.А. к защите в диссертационном совете 24.1.045.01 по специальности 1.4.6. Электрохимия.

ПОСТАНОВИЛИ («за» - 18, «против» - 0, «воздержались» – 0):

– Принять диссертацию Данилова Н.А. к защите.

– Назначить официальными оппонентами:

Сафронову Екатерину Юрьевну, доктора химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории ионики функциональных материалов Института общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН.

Меркулова Олега Владимировича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН.

– Назначить ведущей организацией по защите ФГБУН Федеральный исследовательский центр «**Коми научный центр Уральского отделения РАН**».

– Утвердить дату защиты диссертации 19 июня 2024 г., 13.00

– Разрешить публикацию автореферата диссертации в количестве 100 экземпляров.

– Утвердить список адресов для рассылки автореферата.

Заместитель председателя совета,

д. хим.наук



В.П. Степанов

Ученый секретарь совета, к. хим.наук.



Н.П. Кулик

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

Ученый секретарь ИВТЭ УрО РАН, к. хим.наук



А.О. Коди́нцева

17.04.2024.