

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Медведева Дмитрия Андреевича «Высокотемпературные протонные электролиты на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Использование электролитов с протонной проводимостью позволяет улучшить ряд эксплуатационных характеристик твердотельных топливных элементов. В частности, работа топливного элемента с кислородным электролитом сопровождается образованием водяного пара в анодном пространстве, что приводит к снижению рабочего напряжения, постепенному разрушению анодного кермета, уменьшению коэффициента эффективности использования топлива и необходимости его многократной рециркуляции. Напротив, применение протон-проводящего электролита сопровождается образованием воды в катодном полупространстве, что не вызывает никаких проблем, поскольку катод интенсивно вентилируется и осушается потоком воздуха. Это позволяет продлить срок службы анода и повысить коэффициент использования топлива при сохранении высокой э.д.с. элемента. Особенно эффективным является применение керамических протонных проводников в области умеренных температур 500–800°C, где достигается высокий уровень протонной проводимости, а вклад ионов кислорода электроперенос является пренебрежимо малым. Общее снижение рабочей температуры резко замедляет деградацию всех компонент топливного элемента, повышает его надёжность и срок службы. Однако твердооксидные протонные проводники, как правило, содержащие щелочно-земельные металлы, именно в этом температурном диапазоне становятся уязвимыми к процессам гидратации, карбонизации и сульфуризации. В целом, разработка и совершенствование протонных проводников является проблемой поиска компромиссов, позволяющих достичь высокой концентрации и подвижности протонов в оксидном материале при сохранении его структурной и химической стабильности. Таким образом, создание новых протонных электролитов, обладающих благоприятным сочетанием электротранспортных, химических и термомеханических свойств, поиск методов оптимизации функциональных характеристик и разработка керамических технологий этого класса материалов

является актуальной проблемой исследования, включающего как фундаментальные, так и прикладные аспекты.

**Апробация полученных результатов.** Результаты работы были представлены на российских и международных научных конференциях, симпозиумах и семинарах и, таким образом, получили широкое обсуждение со стороны научного общества. Работы диссертанта опубликованы в 40 рецензируемых журналах. Основная доля публикаций представлена в высокорейтинговых изданиях таких, например, как JPS, IJNE, S&A и др., являющихся известными международными площадками для презентации результатов передовых научных исследований. Кроме того, авторские разработки вошли в состав трёх патентов Российской Федерации.

**Оценка используемых методов исследования.** Работа выполнена с применением современных подходов к исследованию сложных многокомпонентных материалов. Структурные и морфологические параметры определены с использованием рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии и измерений сорбционных характеристик. Высокотемпературная рентгеновская дифракция, дилатометрия и измерения электропроводности на переменном и постоянном токе использованы при изучении термического поведения и термохимической стабильности. Аттестация экспериментальных твердооксидных сенсоров и топливных элементов выполнена с применением комплекса электрохимических методов, включая вольтамперометрию, импедансную спектроскопию и метод ЭДС с внешней активной нагрузкой. Выбор основных методов исследования является вполне обоснованным и необходимым для решения поставленных задач и достижения цели работы.

**Достоверность полученных данных.** Проведённые исследования выполнены с использованием современного научного оборудования и программного обеспечения (Fullprof, Graph Digitizer, Zview и др.), что в комплексе обеспечивает сбор и обработку больших объёмов точных данных. Корректность полученных результатов подтверждается литературными сведениями, соответствием полученных характеристик фундаментальным закономерностям и корреляцией результатов измерений, полученных разными методами в рамках данной работы. Таким образом, можно констатировать, что все полученные результаты являются достоверными.

**Научная новизна результатов.** В работе впервые предложена и систематически использована концепция модификации свойств сложных протонпроводящих оксидных соединений через легирование небольшими добавками оксидов, которые в индивидуальном состоянии не проявляют активности в протонном переносе. В данном направлении получен большой объем новых знаний о структуре и функциональных свойствах малоизученных оксидных материалов, включая  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , где  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Установлены закономерности изменений коэффициента термического расширения и термо-химической стабильности, ионной и электронной компонент проводимости в зависимости от кристаллохимических и микроструктурных факторов. Улучшение электролитических свойств за счёт рационального дизайна позволило создать новые перспективные протонпроводящие керамические материалы и обосновать их применение в сенсорных устройствах и твердооксидных топливных элементах. Развита новый способ определения ширины электролитической области протонпроводящих электролитов. С использованием полученных в данной работе материалов разработаны новые конструкции потенциометрических, амперометрических и комбинированных водородных и пароводяных сенсоров для концентрационного диапазона 0.1–10%. Практические аспекты новизны работы также включают методологию получения керамических материалов высокой плотности с применением спекающих добавок, новые пути получения электрохимических ячеек с дизайном типа сэндвич-структур на основе применения оригинального метода прокатки, прогресс в создании среднетемпературных топливных элементов с  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  электролитом, а также расширение аналитического инструментария для определения содержания водорода и паров воды в газовых смесях.

**Значимость результатов для науки и практики.** Результаты, полученные в ходе выполнения работы, являются значительным вкладом в развитие современных представлений о генезисе свойств оксидов с протонной проводимостью, расширяют научную и материаловедческую базу для совершенствования энергоэффективных и экологически чистых технологий. Диссертантом установлены новые корреляции «состав – структура – свойство – функциональный отклик» и найдены подходы к ряду прикладных проблем, без решения которых крайне затруднительным является создание объектов для электрохимических исследований таких, например, как

многослойные структуры с градиентом микроструктурных параметров. В частности, метод прокатки плёнок может быть положен в основу массовой технологии производства ячеек ТОТЭ, поскольку его несложно масштабировать для промышленного использования.

**Замечания по диссертационной работе.** Диссертация отличается высокой культурой оформления, детальным изложением полученных результатов, тщательным обоснованием промежуточных и основных выводов. При ознакомлении с работой возникли замечания и вопросы, которые хотелось бы адресовать диссертанту.

1. В ряде случаев автор использует крайне небольшие количества модифицирующих добавок для изменения свойств исследуемых материалов. Например, электролит  $\text{BaCe}_{0.89}\text{Gd}_{0.1}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$  содержит не более 0.2 масс.% меди. Между тем, используемые для синтеза исходные материалы квалификации ч.д.а. могут содержать до 2 масс.% примесей, что на порядок величины превышает массу добавки. Таким образом, обсуждение влияния добавок на характеристики и свойства материалов было бы более полным при наличии в работе химической аттестации исходных реактивов.

2. Хотелось бы видеть более глубокий анализ возможных механизмов действия спекающих добавок и их влияния на морфологию и свойств. Бытующие в литературе гипотезы по этой проблеме, опирающиеся на интенсификацию дефектообразования, представляются слабо обоснованными. Альтернативный механизм, базирующийся на представлениях о жидкофазном спекании при наличии эвтектических фаз, содержащих, например, барий и медь, позволяет объяснить интенсификацию спекания при достаточно большой концентрации добавки. Однако он вряд ли применим в случае малого количества модификатора, когда объем образующейся эвтектики явно недостаточен для смачивания зернограничной поверхности.

3. Чем обусловлен выбор значений  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  при аттестации ячеек ТОТЭ? Можно ли задавать бóльшие значения  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ? И как это может влиять на характеристики ТОТЭ?

4. Величины проводимости и числа переноса определяются для конкретных термодинамических условий. Насколько правомерным является их использование для электролитной мембраны твердооксидного топливного элемента, находящейся в поле больших градиентов активностей потенциалопределяющих компонентов?

5.Разделение вкладов химического и термического расширения оксидных материалов принято проводить в состоянии равновесия образцов с газовой фазой. Почему при рассмотрении этой проблемы приоритет отдан динамическим условиям?

**Заключение (выводы о работе).** Диссертационная работа Медведева Д.А. представляет собой единое и законченное научное исследование, вносящее значительный вклад в развитие электрохимической и водородной энергетики, и в том числе, в разработку материаловедческой базы среднетемпературных электрохимических устройств различного назначения. Работа соответствует пунктам 1, 2, 4, 7, 8 паспорта специальности “электрохимия”, и по актуальности, достоверности, новизне и значимости удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 с изменениями № 355 от 21.04.2016.). Поэтому считаю, что Медведев Д.А. заслуживает присуждение ученой степени доктора наук по специальности 02.00.05 – “электрохимия”.

Официальный оппонент

В.Л. Кожевников

“21 03” 2019 г.

Сведения об официальном оппоненте  
Кожевников Виктор Леонидович  
доктор химических наук, профессор,  
академик РАН, заведующий отделом  
оксидных систем Института химии  
твёрдого тела Уральского отделения  
Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Адрес:  
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
Телефон: 8 (343) 362-33-20,  
Факс: 8 (343) 374-44-95  
E-mail: kozhevnikov@ihim.uran.ru

Подпись В. Л. Кожевникова удостоверяю  
Учёный секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.



Т.А. Денисова

“ марта ” 2019 г.