

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.002.01 НА БАЗЕ
ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК.

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от **22 мая 2019 г., № 8**
о присуждении **Медведеву Дмитрию Андреевичу**, гражданину РФ,
ученой степени доктора **химических** наук.

Диссертация “Высокотемпературные протонные электролиты на основе $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения” по специальности 02.00.05 – «Электрохимия» принята к защите **21 февраля 2019 г., протокол № 4** диссертационным советом Д 004.002.01 на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Медведев Дмитрий Андреевич 1986 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук “Высокотемпературные протонные проводники на основе церата бария, допированного 3-d элементами” защитил в 2012 году в диссертационном совете Д 004.002.01 на базе ИВТЭ УрО РАН, работает **старшим 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.

Официальные оппоненты:

1. ***Кожевников Виктор Леонидович***, доктор химических наук, академик РАН, профессор, заведующий отделом оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН;

2. ***Шляхтина Анна Викторовна***, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы твердофазных процессов Отдела кинетики и катализа ФГБУН Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН;

3. *Пийр Ирина Вадимовна*, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения ФГБУН Института химии Коми научного центра УрО РАН, *дали положительные отзывы о диссертации.*

Ведущая организация ФГБОУ ВО “Челябинский государственный университет” в своём положительном заключении, подписанным Бурмистровым Владимиром Александровичем, доктором физико-математических наук, профессором, деканом химического факультета, указала, что в диссертации представлены новые фундаментальные и прикладные результаты в области разработки среднетемпературных электрохимических устройств на основе протонпроводящих электролитов, способствующие развитию водородной энергетики в нашей стране.

Соискатель имеет более 200 опубликованных работ, в том числе 43 основные работы по теме диссертации: **39 статей** в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, 1 монография, 3 патента, около 60 тезисов докладов на конференциях. Вклад автора во всех случаях составляет 30–50%.

Наиболее значимые научные работы:

1. Medvedev D. BaCeO₃: materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 60. – P. 72–129.

2. Medvedev D. Sulphur and carbon tolerance of BaCeO₃–BaZrO₃ proton-conducting materials / D. Medvedev, Yu. Lyagaeva, S. Plaksin, A. Demin, P. Tsiakaras // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 273. – P. 716–723.

3. Medvedev D. A tape calendaring method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance / D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 210. – P. 681–688.

4. Kalyakin A. Combined amperometric and potentiometric hydrogen sensors based on BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting ceramic / A. Kalyakin, J. Lyagaeva, A. Volkov, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 231.

5. Danilov N. Grain and grain boundary transport in BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln – Y or lanthanide) electrolytes attractive for protonic ceramic fuel cells application / N. Danilov,

На автореферат диссертации прислали положительные отзывы:

1. Доктор технических наук **Белкин П.Н.**, профессор кафедры общей и теоретической физики Костромского государственного университета:

– Не приведены погрешности измерений на некоторых графиках.

2. Доктор физико-математических наук **Бредихин С.И.**, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур Института физики твердого тела РАН, г. Черноголовка:

– Не изучена стабильность полученных образцов ТОТЭ во времени.

– Как повлияет увеличение влажности на свойства воздушных электродов при работе электрохимических ячеек в режиме электролизера?

– Может ли перенапряжение на электродах уменьшаться при увлажнении воздуха?

3. Доктор химических наук **Патракеев М.В.**, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург:

– Почему d-элементы вводятся в оксиды в мольных долях, дополняя катионный состав до комплектного состояния, а медь не так? Как она распределяется?

– Почему частичное замещение иттрия иттербием при одинаковых зарядах и близких радиусах ионов изменяет транспортные свойства сложных оксидов?

4. Доктор химических наук **Пономарева В.Г.**, ведущий научный сотрудник лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск:

– Не приведен химический состав синтезированных образцов.

– Каков механизм действия спекающих добавок (состояние на межфазной границе, степень окисления допантов)?

– С чем связан максимум на зависимости общей проводимости от содержания меди?

– Насколько корректно полученные при низких температурах соотношения компонентов проводимости использовать для более высоких температур?

5. Доктор химических наук **Кондратюк И.М.**, профессор кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

– Не описана стратегия получения протонных электролитов.

– Нет рекомендаций по применению результатов работы для синтеза других систем.

6. Доктор химических наук **Добровольский Юрий Анатольевич**, руководитель Центра компетенции НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при Институте проблем химической физики РАН, г. Черноголовка:

– Чем вызвано сужение электролитической области $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при росте x ?

– Почему рост ионного радиуса допанта эквивалентен увеличению содержания Zr с точки зрения ионного и электронного переноса?

7. Доктор химических наук **Попова С.С.**, доцент кафедры технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств Энгельсского технологического института:

– Плохо читаются графики, рентгенограммы и ряд таблиц.

8, 9. Доктор технических наук **Акимов А.М.**, профессор кафедры “Химические технологии и новые материалы” Севастопольского государственного университета, доктор химических наук **Жихарева И.Г.** профессор кафедры общей и физической химии Тюменского индустриального университета, и кандидат химических наук **Хлынова Н.М.**, доцент той же кафедры. Без вопросов и замечаний.

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов. Официальные оппоненты являются признанными специалистами в области ионики и химии твердого тела (В.Л. Кожевников), синтеза, структуры и транспортных свойств высокотемпературных протонных проводников (А.В. Шляхтина), структуры сложнооксидных соединений и ионного переноса (И.В. Пийр). На химическом факультете Челябинского государственного университета, возглавляемом деканом В.А. Бурмистровым, проводятся исследования в области получения среднетемпературных протонных электролитов и изучаются их структурные и транспортные характеристики.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика получения газоплотных (массивных и тонкослойных) образцов электролитов на основе $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$ при температурах на 100–200 °С ниже, чем при использовании стандартных методов за счет введения 0.5–1 мас.% оксидов меди или кобальта в качестве спекающих добавок;

предложены подходы к созданию новых газоплотных электролитов с помощью изовалентного (Zr^{4+}) и гетеровалентного (Y^{3+} , $\text{Y}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, Ln^{3+}) допирования оксида

BaCeO₃, позволяющие при выборе составов с близкой концентрацией церия и циркония добиваться высокой химической стабильности по отношению к H₂O, CO₂ и H₂S и оптимальных термомеханических свойств материалов, а также повышать их электропроводность, используя РЗМ-допанты (например, Dy³⁺), введение которых не приводит к существенному нарушению катионной стехиометрии;

доказана перспективность метода совместной прокатки пленок для получения полуэлементов типа “пористый анод/плотный электролит” на основе протонных проводников, для которого характерны высокая производительность, экономическая эффективность и легкость варьирования параметров (пористости, толщины) функциональных слоев.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

доказано, что транспортные характеристики (общая, объемная и зернограничная проводимости) электролитов BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} изменяются экстремально при увеличении ионного радиуса допанта вследствие наложения двух конкурирующих эффектов – роста размеров зерен керамики и увеличения степени нарушения катионной стехиометрии за счет распределения большеразмерных ионов РЗМ по (барьерной и цериевой/циркониевой) подрешеткам структуры перовскита; оптимальным допантом среди используемых Y³⁺, Dy³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺ является диспрозий;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов для аттестации образцов и их исследования – рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, гранулометрический анализ, термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, метод гидростатического взвешивания в керосине, измерение электропроводности на постоянном токе и методом электрохимического импеданса, вольтамперометрия, измерение чисел переноса с применением метода ЭДС, осциллография;

изучены взаимосвязи между составом, структурой и функциональными свойствами оксидных систем BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}M_xO_{3-δ} (M = Cu, Co, Ni), BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.8), BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.2), BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln = Yb, Dy, Gd, Sm, Nd, La), позволяющие рационально проводить выбор электролитных объектов в зависимости от условий их применения и предъявляемых требований;

раскрыто влияние внешних факторов (температуры, парциальных давлений паров воды в катодном и анодном пространствах твердооксидных топливных элементов) на характеристики протонпроводящих электролитов, с учетом которого могут быть выбраны условия для минимизации нежелательного электронного транспорта в электролитных мембранах.

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

предложены оптимальные составы материалов ($\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) для применения в качестве электролитов твердооксидных топливных элементов и сенсоров;

созданы единичные ячейки твердооксидных топливных элементов на основе тонкослойных (20–30 мкм) протонпроводящих электролитов с помощью метода совместной прокатки пленок, который может быть использован для формирования многослойных структур и из других оксидных материалов;

разработаны новые конструкции газовых (водородных и пароводяных) сенсоров на основе протонпроводящих материалов, применение которых расширяет базу существующей аналитической электрохимии, позволяя при повышенных температурах (450–650 °С) определять как содержание H_2 и H_2O в широком диапазоне изменения их концентраций (0.1–10 об.%) в инертных газах, так и величины коэффициентов взаимной диффузии компонентов этих газовых смесей.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты получены на прецизионном и сертифицированном оборудовании ЦКП ИВТЭ УрО РАН “Состав вещества” (дифрактометр D-MAX 2200, растровые электронные микроскопы JSM 5900LV и MIRA 3 LMU, оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, прибор МЕТА СОР-БИ N4.1 для определения удельной поверхности порошков);

установлены согласованность результатов, полученных с использованием различных методов исследования в рамках настоящей работы, а также их соответствие теоретическим принципам и фундаментальным представлениям;

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных данных: программа “Fullprof” для полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвельда; программное обеспечение NETZSCH Proteus для анализа дан-

ных термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии; программа Zview для обработки данных импедансной спектроскопии.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследований, выборе объектов изучения, их получении, исследовании их функциональных свойств, разработке и аттестации электрохимических ячеек, обобщении и анализе полученных данных, а также подготовке основных публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности 02.00.05 – “Электрохимия”** в работе изучены протонпроводящие ионные системы, а также процессы, происходящие на границах раздела фаз “протонный электролит/электрод” в состоянии равновесия и при прохождении постоянного и переменного токов.

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы, **направленных на разработку материалов среднетемпературных электрохимических устройств с высокой производительностью и эффективностью, можно квалифицировать как крупное научное достижение**, охватывающее решение материаловедческих (дизайн новых протонных проводников и всестороннее исследование их функциональных свойств), технологических (развитие технологических основ получения электролитных материалов в однофазном и газоплотном состоянии, формирования единичных электрохимических ячеек с тонкослойными электролитами) и электрохимических (аттестация ячеек, поиск оптимальных условий их функционирования) задач.

На заседании **22 мая 2019 г.** диссертационный совет принял решение присудить **Медведеву Д.А.** ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **22** человек, из них **6** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **26** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **22**, против **0**, недействительных бюллетеней **0**.

Председатель совета

Ученый секретарь совета



Зайков Юрий Павлович

Кулик Нина Павловна

23 мая 2019