

Отзыв

на автореферат диссертации Медведева Дмитрия Андреевича
**«Высокотемпературные протонные электролиты на основе $\text{Ba}(\text{CeZr})\text{O}_3$
со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств
и особенности применения»,**

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Топливные элементы (ТЭ) на протонпроводящих электролитах являются наиболее эффективными устройствами для преобразования химической энергии в электрическую. Продукты окисления в топливных элементах этого типа образуются на катоде, поэтому не смешиваются с топливом, что обеспечивает возможность его полного сгорания. В отличие от этих устройств, в топливных элементах на кислородпроводящих электролитах продукты окисления образуются на аноде, смешиваясь с топливом и снижая степень его использования. Несмотря на принципиальные преимущества ТЭ на протонпроводящих электролитах, их коммерциализация сдерживается отсутствием электролитных материалов, удовлетворяющих комплексу требований по стабильности, термомеханическим и транспортным характеристикам. Диссертация Медведева Д.А. посвящена разработке новых протонпроводящих электролитов на основе BaCeO_3 для топливных элементов, работающих в интервале средних температур (500–750°C), поэтому является актуальной как с научной, так и с практической точек зрения. Важность выполненных исследований подтверждается их поддержкой Российским Фондом Фундаментальных Исследований, Советом по грантам Российской Федерации, Российским Научным Фондом и Правительством Российской Федерации.

Комплексный подход к разработке новых электролитов, основанный на варьировании природы матрицы и допантов, и анализе влияния этого варьирования на структурные, микроструктурные, термомеханические и электрохимические свойства материалов позволил автору получить ряд важных результатов.

- Разработан эффективный способ повышения плотности керамики, основанный на использовании спекающих добавок, благоприятно влияющих также на транспортные характеристики электролита.

- Идентифицирован состав нового электролитного материала $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, протонная проводимость которого превышает проводимость известных аналогов.

- Выявлена корреляция между природой допанта и его влиянием на структурные, термомеханические и электрохимические характеристики. Установлено, что введение катионов с большим радиусом Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) вызывает нарушение катионной стехиометрии, приводя к ухудшению ионного транспорта.

- Предложен новый способ оценки коэффициентов взаимной диффузии в газовых смесях.

Все перечисленные результаты являются новыми.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием высокотехнологичных методов исследования, среди которых порошковая рентгеновская дифракция, в том числе при высокой температуре, растровая электронная микроскопия, термогравиметрия, дилатометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия. Использование современных программных пакетов для обработки экспериментальных данных (Fullprof, Zview) является дополнительной гарантией достоверности.

К важным практическим результатам работы следует отнести разработку технологических приемов формирования электрохимических ячеек на основе тонкослойных (20–50 мкм) протонпроводящих электролитов. Использование указанных приемов позволило автору изготовить серию единичных топливных элементов с различной комбинацией

материалов катода, анода и электролита и провести их испытания. Еще одним важным практическим результатом работы является разработка новых конструкций сенсоров с потенциометрическим и амперометрическим принципом работы, позволяющих определять концентрации водорода или паров воды в инертных газах.

Результаты работы широко представлены в докладах на российских и международных научных конференциях, опубликованы в рецензируемых научных журналах. В числе публикаций монография и 39 статей в высокорейтинговых изданиях, рекомендованных ВАК, 3 патента РФ. Автореферат ясно написан и хорошо оформлен. Все утверждения сопровождаются необходимым фактическим материалом в виде таблиц и графиков. При ознакомлении с авторефератом возникли следующие вопросы:

- Почему при синтезе электролитов $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$), описанном в третьей главе, d-элементы вводятся в оксид в мольных долях, дополняющих катионный состав до комплектного состояния, а при синтезе $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$, описанном в пятой главе, медь добавляется в массовых процентах к комплектному катионному составу оксида? Входит ли медь в решетку перовскита, или распределяется на границах зерен?

- Чем обусловлено влияние замещения иттрия иттербием в $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ на транспортные свойства, если заряд этих катионов идентичен, а радиусы близки?

Указанные вопросы не снижают ценности полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы, которая представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике на высоком научном уровне. Полученные результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия и удовлетворяет требованиям ВАК РФ к докторским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Медведев Д.А. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Доктор химических наук
Главный научный сотрудник
лаборатории оксидных систем
ФГБУН Института химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)

Патракеев Михаил Валентинович

08.05.2019

620990 г. Екатеринбург
ул. Первомайская, 91
тел. +7 (343) 3623164
patrakeev@ihim.uran.ru

Подпись Патракеева М.В. заверяю.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук

Денисова Татьяна Александровна

