

## ОТЗЫВ

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

**Актуальность темы диссертационной работы.** Создание новых стабильных протонпроводящих материалов и на их основе электрохимических устройств, способных к эффективному функционированию в среднетемпературном интервале является одной из важных и актуальных задач современного электрохимического материаловедения. Как установлено в последние два десятилетия, протонная проводимость может превышать проводимость большинства кислородионных электролитов вследствие большой подвижности и низкой энергии активации носителей заряда – протонов. Инновационным подходом в современных исследованиях является осуществление комплекса работ, включающего как дизайн функциональных электролитов и электродов с оптимальным сочетанием стабильности, керамических, термомеханических и электрохимических свойств, так и разработку экономически оправданных методов получения индивидуальных материалов и ансамбля разнородных материалов (полуэлементов, ячеек). **Целью** данного диссертационного исследования являлась разработка стратегий получения новых протонпроводящих электролитов на основе  $\text{BaCeO}_3$  путем варьирования природы матрицы и допантов для достижения их высокой плотности и улучшенных транспортных характеристик, а также их эффективного применения в твердооксидных электрохимических устройствах. Для достижения поставленной цели диссертантом были поставлены следующие **задачи**: проведение критического анализа возможных способов получения протонных электролитов на основе церата и цирконата бария в газоплотном виде при относительно невысоких температурах спекания (не более  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ), обоснование метода введения спекающих добавок и выявление его преимуществ; получение новых соединений на основе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ), установление закономерностей изменения структурных, микроструктурных и электрохимических свойств в зависимости от природы и концентрации 3d-элемента; модификация известных материалов на основе  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  оксидами меди и кобальта, установление корреляций между содержанием циркония и химической устойчивостью в различных агрессивных атмосферах, термомеханическими и электротранспортными характеристиками; изучение влияния частичного или полного замещения иттрия на  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) на особенности фазообразования, на их микроструктурные, термомеханические и электрохимические свойства; разработка технологии формирования электрохимических ячеек на основе тонкослойных протонпроводящих электролитов и получение, электрохимическая аттестация единичных ячеек ТОТЭ на их основе; разработка и электрохимическое исследование сенсоров для определения концентрации водорода и паров воды в газовых атмосферах, определение рабочих диапазонов и демонстрация возможности определения коэффициентов взаимной диффузии для простых газовых смесей.

Тема диссертационного исследования по цели и поставленным задачам, несомненно актуальна, что подтверждается финансовой поддержкой отдельных этапов работы грантами РНФ, РФФИ, Совета по грантам РФ, Правительства РФ, тесно связана с планом

исследований института. Тематика работы соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации и Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года (утв. Правительством РФ 3 января 2014 г.) и соответствует заявленной специальности 02.00.05 – «электрохимия»

**Научная новизна и научная значимость результатов** проведенного Медведевым Дмитрием Андреевичем исследования заключается в получении новых протонпроводящих электролитов на основе  $\text{BaCeO}_3$ , достижении высокой плотности и улучшенных транспортных характеристик электролитических материалов, разработке технологических приемов для их эффективного применения в твердооксидных электрохимических устройствах.

Диссертантом впервые синтезированы оксидные материалы с высокой ионной проводимостью на основе церата бария  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , содержащего 3d-элементы в качестве со-допантов, впервые синтезированы материалы состава  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  модифицированным цитрат-нитратным методом, получены газоплотные керамические образцы при 1450 °С во всем диапазоне изменения содержания циркония. Впервые выявлена и реализована возможность получения высокоплотных образцов при пониженных температурах спекания при со-допировании небольшими количествами меди. Впервые исследованы функциональные свойства материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln – один редкоземельный элемент или их комбинация), модифицированных небольшим количеством оксида меди. Выявлена корреляция между природой допанта и изменением структурных, термомеханических и электрохимических характеристик. Исследованы их термомеханические характеристики и уточнены диапазоны устойчивости полученных материалов в атмосферах паров воды, в атмосферах  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в Ar при 700 °С. Установлены закономерности изменения общей, ионной и электронной проводимости в зависимости от кристаллохимических и микроструктурных факторов. Диссертантом разработаны принципиально новые конструкции водородных и пароводяных сенсоров с различным принципом работы (потенциометрическим, амперометрическим, комбинированным), которые позволяют не только определять содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в инертных газах в широком диапазоне изменения их концентраций (от 0.1 до 10 об.%), но также оценивать коэффициенты взаимной диффузии компонентов в анализируемых газовых смесях. Предложена концепция электропереноса в протонпроводящих материалах в режиме топливного элемента, установлено влияние  $p\text{H}_2\text{O}$  в катодном и анодном пространствах на ионный и электронный перенос электролитной мембраны.

**Практическая значимость** работы заключается в:

- **определении** физико-химических и электрохимических характеристик материалов состава  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ , необходимых для поиска оптимальных электролитов и разработки электрохимических устройств различного назначения (ТОТЭ, сенсоры) на их основе.
- **разработанной технологии** получения полуэлементов типа “пористый анод/плотный электролит” на основе протонных проводников (с помощью метода совместной прокатки пленок), которая характеризуется высокой производительностью, возможностью варьирования параметров функциональных материалов и масштабирования, экономической привлекательностью.

- **представлении** разработанных сенсоров, использование которых позволяет определять концентрации водорода или паров воды в инертных газах при повышенных температурах, что расширяет базу аналитических возможностей. – продемонстрированной возможности оценки коэффициентов взаимной диффузии для бинарных газовых смесей, что может служить справочной информацией.

- **представлении** перспективного (для разработки среднетемпературных ТОТЭ) электролита нового состава-  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ , демонстрирующего (по сравнению с традиционными иттрий- церато-цирконатами) более высокую проводимость и более низкую энергию активации в системах с неразделенными и разделенными газовыми пространствами (соответственно симметричные и топливные ячейки).

Оформленные по материалам диссертационного исследования 3 патента РФ подтверждают возможность практического применения полученных Д.А. Медведевым результатов.

Научные положения и выводы диссертационной работы характеризуются **высокой степенью достоверности** и **обоснованы** применением современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Достоверность и надежность полученных соискателем данных и объективную оценку погрешностей обеспечивает использование оборудования от ведущих фирм, современного программного сопровождения, статистическая обработка результатов эксперимента. Физические модели и математический аппарат, используемые в работе традиционны и соответствуют задачам исследования.

Диссертация Д.А. Медведева внутренне едина, логична по построению. Она состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и трех приложений. Материал изложен на 274 страницах и включает 35 таблиц, 159 рисунков и список цитируемой литературы из 456 наименований.

В обзоре литературы (Глава 1) представлены известные сведения о методах синтеза оксидных протонных проводников, их функциональных свойствах и вариантах применения для электрохимических приложений. Автором выполнен анализ методов получения протонпроводящих керамических материалов, определены недостатки существующих протонных электролитов, выявлен ряд проблем в их применении. В конце главы проведено обоснование выбора объектов исследования, а также сформулированы цели и задачи настоящей работы.

**Вторая глава** посвящена описанию используемых методов получения материалов, формирования электрохимических ячеек, их аттестации. Для аттестации и исследования функциональных свойств автором привлекался широкий спектр современного оборудования. Состав полученных твердооксидных композиций уточняли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (iCAP 6300 Duo). Фазовый состав материалов изучали с применением дифрактометров Rigaku D/MAX-2200VL/PC и Rigaku «Ultima IV» (высокотемпературный РФА).

Исследование морфологии поверхности керамических образцов осуществляли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопах JSM-5900LV или Tescan Mira 3 Lmu. Термический анализ материалов и свойств керамики осуществлялся с помощью термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масспектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH) и измерительной ячейки с цифровым измерителем “Tesatron TT-80”.

Исследование электрохимической импедансной спектроскопии выполнено с использованием: импедансметра Parstat 2273-SVS ( США), потенциостата Solartron EI-1287 совмещенного с анализатором частотного отклика FRA-1260, Великобритания).

потенциостата-гальваностата 2550 (Amel, Италия) и анализатора частотного отклика M520 (MaterialsM Instruments, Италия). Годографы импеданса анализировали с помощью программы Zview 2.

В главах 3-5 изучено влияние стратегии допирования церата бария переходными элементами с целью получения газоплотных керамических образцов при пониженных температурах спекания (не выше 1450 °C) на примере систем  $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-\delta}$  (**BCGx**) и  $BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}M_xO_{3-\delta}$  (**BCGMx**, где M = Cu, Ni и Co) (гл.3),  $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$  (**BCZYx**) (гл.4),  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$  (**BCZYYbx**,  $0 \leq x \leq 0.2$ ) и  $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-\delta}$  (**BCZLn**, Ln = Yb, Y, Dy, Gd, Sm, Nd и La) (гл.5). Исследованы их микроструктурные и транспортные свойства, выявлены корреляции между составом представителей протонпроводящих электролитов  $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$  (**BCZYx**) и их функциональными свойствами, рассмотрены варианты модификации катионного состава выбранного электролита BCZY0.3. Установлено различное влияние природы добавок-модификаторов M на керамические свойства BCGMx, увеличение величины среднего размера зерен керамики в ряду Cu – Co – Ni, влияние керамических характеристик материалов на их транспортные свойства. Выявлено, что медь является одной из самых эффективных спекающих добавок, приводящих к уплотнению материалов уже при  $x = 0.01$ . На основе электрохимических измерений полученных составов можно сделать вывод, что медь в количестве 0.01 является оптимальной добавкой для получения высокопроводящего электролита состава BCGCu0.01.

В главе 6 представлены результаты испытания трех типов электрохимических сенсоров, сконструированных автором на основе протонпроводящих электролитов: амперометрический водородный сенсор на основе электролита состава  $La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-\delta}$ ; комбинированный (амперометрический и потенциометрический) водородный сенсор на основе электролита состава  $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ; амперометрический пароводяной сенсор на основе комбинации кислородионного (YSZ) и протонпроводящего ( $La_{0.9}Sr_{0.1}YO_{3-\delta}$ ) электролитов. Были получены концентрационные и температурные зависимости аналитических сигналов сенсоров - разность потенциалов (потенциометрия) и предельный ток (амперометрия), которые достигали хорошо регистрируемых значений и которые могут быть использованы в качестве калибровочных данных для определения концентрации водорода и паров воды в газовых атмосферах (от 0.1 до 10 об.%) в среднетемпературном интервале. Кроме определения концентрации водорода или водяного пара в среде инертного газа, автором предложен способ возможность оценки для этих газовых смесей значений коэффициентов взаимной диффузии на основе аналитических выражений, связывающих величину предельного тока с параметрами капилляра и внешними условиями, и коэффициент взаимной диффузии со стандартными параметрами. Достоверность функционирования водородных сенсоров была подтверждена диссертантом путем сопоставления экспериментальных данных с теоретическими значениями и корреляций между ними.

В главе 5 представлен материал экспериментальных исследований, подтверждающий принципиальную возможность использования изученных оксидных соединений в качестве электролитных материалов для тонкослойных электролитов ТОТЭ и апробацию разработанных единичных топливных ячеек.

Автореферат отражает материал, представленный в диссертации. Следует отметить хороший, четкий стиль изложения, полноту и детальность в представлении материала, прекрасное оформление диссертационной работы и автореферата.

Результаты диссертационной работы Д.А. Медведева полно представлены в виде публикаций: 1 монография и 39 статей в высокорейтинговых периодических изданиях и изданиях, рекомендованных ВАК, защищены 3 патентами РФ, широко апробированы на международных и всероссийских конференциях.

По работе имеется **ряд замечаний и вопросов:**

1. Следует отметить, что в таком обширном и многоплановом исследовании диссертант представляет обсуждение и предлагает вариант объяснения почти всех выявленных корреляций, особенностей и закономерностей исходя из результатов эксперимента и литературных данных. Однако для большей убедительности в ряде случаев требуется более широкий спектр исследований. В частности, для выяснения механизма влияния оксидов меди, кобальта и никеля на спекаемость электролитных материалов было бы полезно рассмотреть электронно-микроскопические изображения поверхности образцов в режиме упруго-отраженных электронов (BSE) с определением локального состава и распределения 3d элементов (в объеме зерна или в межзеренном пространстве). Для составов  $Ba(CeGdM)O_3$  вызывает вопрос отсутствие зависимости объема элементарной ячейки от количества допированной меди (стр.110, рис.3.5.г). Только изменением состава после высокотемпературной обработке этот факт объяснить сложно, т.к. содержание меди около 7 мол.% (по приведенному анализу) должно заметно отразиться на параметре ячейки при условии внедрения атомов меди в решетку (судя по изменению объема ячейки для кобальтсодержащих образцов, начиная с  $x > 0,02$ ). Кроме того, обсуждая специфику транспортных свойств кобальтсодержащих составов, было бы полезно уточнить состояние окисления атома кобальта, что должно влиять на концентрацию дефектов. По виду температурной зависимости проводимости в окислительной атмосфере поведение кобальтсодержащих  $Ba(CeGdM)O_3$  соответствует поведению недопированных составов  $Ba(CeGd)O_3$ , в которых отсутствует гетеровалентное замещение. Для составов  $BCZLn$ , также, было бы полезно уточнить локализацию меди.

При обсуждении выявленного в работе текстурирования поверхности электролитных материалов на основе  $BCZLn$  диссертант обратил внимание на вероятность замещения атомов бария атомами лантанидов, особенно, лантана, как наиболее крупного из них. С моей точки зрения, это важный аспект исследований многокомпонентных соединений, требующий систематического подхода, по крайней мере, на начальной стадии разработки новой матрицы. Распределение допантов по двум катионным позициям обуславливает гетеровалентное замещение в обеих подрешетках и формирование дефектной структуры, поэтому, возможность и уровень замещения бария полезно контролировать. Для однофазных образцов с хорошей рентгенограммой структурный анализ с использованием метода Ритвельда желателен не только для уточнения параметров ячейки (стр.135-136, таб.4.1, таб.4.2, стр.177-180, таб.5.1) но и уточнения заселенности позиций. Результаты такого анализа вкупе с данными электронной микроскопии и анализа локального состава (в предположении «вымывания» бария из объема зерна и сегрегации  $BaO$  на границе) дали бы более убедительную картину происходящего.

3. При ознакомлении с работой возник вопрос выбора для исследования состава цератно-цирконатной матрицы  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , а не состава с эквимольным количеством церия и циркония, который может оказаться более стабильным по отношению к  $\text{CO}_2$ .
4. Сопоставление в диссертационной работе электрохимических характеристик топливных ячеек разработанных по одной технологии с разными электролитными материалами приводится без представления максимальной удельной мощности, на которую влияют и технологические факторы. Почему рассматриваются топливные ячейки с разной толщиной слоя электролита? Как на рассматриваемые характеристики тонкопленочной топливной ячейки будет оказывать влияние толщина слоя и можно ли оценить вклад размерного фактора в удельную мощность?
5. В работе не представлен список сокращений.

Сделанные замечания не снижают ценности и значимости представленной диссертантом работы, несомненным достоинством которой являются результаты исследования, имеющие высокую степень готовности к внедрению и практическому использованию: подробная характеристика структурных и транспортных свойств исследуемых объектов, апробация новых протонпроводящих твердых электролитов в виде единичной ячейки ТОТЭ, аттестация и испытания тонкослойных ТОТЭ и трех вариантов водородного сенсора для количественного определения концентрации водорода и паров воды от 0.1 до 10 об.% в газовых атмосферах в среднетемпературном интервале.

#### **Заключение**

Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Соискателем решена важная научно-практическая задача – разработка и конструирование новой, эффективной, тонкослойной единичной топливной ячейки на основе новых протонпроводящих электролитов.

Диссертационная работа Медведева Дмитрия Андреевича на тему «Высокотемпературные протонные электролиты на основе  $\text{Ba}(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_3$  со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – «электрохимия» по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Медведев Дмитрий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.05 – «электрохимия».

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального

исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела)



Пийр Ирина Владимовна

22.04.2019

Адрес: 167982, Республика Коми,  
г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48.  
Тел.: (8212) 21-99-21;  
e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

Подпись Пийр Ирины Владимовны удостоверяю,  
Ученый секретарь Института химии  
Коми НЦ УрО РАН, к.х.н.





Ключкова Ирина Владимировна