

## Отзыв

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Медведева Д.А. посвящена одной из наиболее важных и актуальных проблем современного электрохимического материаловедения – получению и исследованию новых протонпроводящих оксидов со структурой перовскита и оптимизации их функциональных свойств для твердооксидных электрохимических устройств.

Задачей диссертационной работы Медведева Д.А. являлась разработка новых протонпроводящих электролитов на основе  $\text{BaCeO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  при варьировании природы допантов с целью совершенствования электротранспортных свойств и высокой газоплотностью при более низких температурах синтеза. В работе представлен огромный многоплановый экспериментальный материал как по синтезу ряда новых соединений на основе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ), изучению их транспортных и структурных характеристик, так и по модифицированию известных материалов типа  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  оксидами меди и кобальта.

Автором получены новые соединения на основе  $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Gd}_{0.1}\text{M}_x\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$  и  $\text{Co}$ ,  $0 \leq x \leq 0.1$ ), установлены закономерности изменения структурных, микроструктурных и электрохимических свойств в зависимости от природы и концентрации 3d элемента. Проведено модифицирование  $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  оксидами меди и кобальта, установлены корреляции между содержанием циркония и химической устойчивостью в различных агрессивных средах, а также термомеханическими и электротранспортными характеристиками. Определены наиболее химически устойчивые электролиты.

Впервые исследованы функциональные свойства материалов состава  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Ln}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  с замещением иттрия на редкоземельный элемент ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$ ) и модифицированных небольшим количеством оксида меди (0.5 мас.%). Выявлена корреляция между природой допанта и изменением структурных, термомеханических и электрохимических характеристик. Показана высокая проводимость и перспективность электролита  $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  в сравнении с иттрий церато цирконатами для разработки ТОТЭ. С помощью метода совместной прокатки пленок разработаны элементы технологии формирования полуэлементов электрохимических ячеек на основе тонкослойных протонных электролитов.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. В автореферате не приведены данные количественного элементного анализа после синтеза при высоких температурах. Определялись ли химические составы исследуемых образцов?
2. Не совсем ясен механизм действия спекающей добавки оксидов меди, кобальта и никеля, особенно при малом ее содержании. Какие фазы могут образовываться на межфазном контакте? Какова степень окисления допирующих элементов, которая определяет концентрацию дефектов в соединении? С чем связан локальный

максимум на зависимости общей проводимости от содержания меди при  $x=0.01$  (рис. 5a)?

3. Разделение общего сопротивления на объемную и зернограничную компоненты для большинства материалов проведено при низких температурах. Насколько корректно соотносить эти результаты при более высоких температурах при наличии в системе гетерогенной допирующей добавки, ведь процессы и энергии активации могут отличаться.

Высказанные замечания не влияют на актуальность и результаты работы. Исследования выполнены на высоком научном уровне с применением целого комплекса современных методов исследования и представляют значительный интерес для водородной энергетики. Результаты представлены в высокоимпактных зарубежных и ведущих отечественных изданиях, прошли апробацию на конференциях различного уровня.

По широте и характеру поставленных задач, актуальности, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов, научному значению диссертационная работа Медведева Дмитрия Андреевича "Высокотемпературные протонные электролиты на основе  $Ba(Ce,Zr)O_3$  со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения", отвечает критериям, указанным в п.9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. №335), а автор заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности: 02.00.05 – электрохимия

ведущий научный сотрудник лаб. неравновесных твердофазных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), д.х.н.(02.00.21 – химия твердого тела), старший научный сотрудник Новосибирск 630128, Кутателадзе, 18,  
Тел.: 8 (383) 233-24-10#1529  
ponomareva@solid.nsc.ru  
Веб-сайт: <http://www.solid.nsc.ru>

Пономарева Валентина Георгиевна

В.Г. Пономарева

Подпись вед. науч. сотр. В.Г. Пономаревой заверяю:

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

д.х.н.

30.04.2019

