

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.

Диссертационная работа Медведева Д.А. посвящена получению фундаментальных сведений о физико-химических свойствах новых составов протонпроводящих (H^+) материалов, которые обладают высоким потенциалом их применения в качестве электролитов для различных типов твердооксидных устройств: топливные элементы (ТОТЭ), электролизеры (ТОЭ), сенсоры, насосы и электрохимические конвертеры. Повышенный интерес к этим материалам вызван тем, что устройства на их основе могут функционировать при более низких температурах по сравнению с таковыми на основе классических кислородных электролитов (O^{2-}). И уже сейчас в журналах Nature и Science сообщаются результаты о разработке единичных ячеек ТОТЭ- H^+ с высокой мощностью (около 300 мВт/см^2 при $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$), которая недостижима для ТОТЭ- O^{2-} при аналогичных условиях. Поэтому заявленная тематика работы, направленная на получения новых протонных электролитов с повышенной устойчивостью и проводимостью и их дальнейшее использование для электрохимических приложений, является, несомненно, **актуальной**. Важность выполненной работы подтверждается тем, что отдельные ее этапы были поддержаны различными фондами, включая РФФИ, РНФ и Минобрнауки России.

Научная ценность и новизна работы заключается в том, что полученные результаты расширяют знания о функциональных свойствах материалов на основе $\text{BaCeO}_3\text{-BaZrO}_3$, в зависимости от различных способов модификации базисной структуры, включая изовалентное, двойное и гетерогенное замещение. Эти знания важны для возможности прогнозирования свойств материалов других семейств, для которых могут быть использованы аналогичные способы модификации структуры. Кроме того, диссертантом показана не только принципиальная возможность применения протонных электролитов в сенсорах и ТОТЭ, но и рассмотрены особенности их электропереноса в условиях реальной работы электрохимических устройств.

Работа обладает высокой **практической значимостью**, поскольку вся ее структура подчинена поиску оптимальных электролитов для их эффективного применения в электрохимических устройствах. В качестве наиболее важных практических результатов следует выделить: (1) развитие методов получения газоплотных керамических материалов (в индивидуальном виде и в качестве элементов многослойных структур); (2) разработку оригинального метода получения основы ТОТЭ – полуэлементов – путем многократной прокатки пленок; (3) непосредственную разработку ячеек сенсоров и ТОТЭ, либо новой конфигурации, либо путем нового сочетания функциональных (катодных и электролитных) материалов.

Выбор методов исследований обоснован, поскольку диссертантом использован широкий спектр современных экспериментальных методов, позволяющий решать поставленные задачи. Особо следует выделить электрохимические методы аттестации ячеек сенсоров и ТОТЭ (раздел 2.5), с помощью которых достигнуты новые результаты в области аналитической электрохимии (глава 6) и в области изучения свойств электролитов в условиях реальной работы устройств (глава 7).

Достоверность полученных данных определяется тем, что в работе использованы взаимодополняющие методы исследования; эксперименты выполнены на современном, хорошо зарекомендовавшем себя оборудовании; полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися данными, что видно из большого количества таблиц, в которых приводится сопоставление свойств полученных материалов с литературными данными.

Обоснованность выводов и заключений автора сомнений не вызывают, поскольку они сделаны на основе комплексного исследования, начиная от синтеза материалов, всестороннего изучения их свойств и результатов их применения. Сделанные выводы и заключения не противоречат фундаментальным закономерностям и составляют единство с имеющимися к настоящему времени результатами по получению и применению протонпроводящих материалов.

Апробация работы является достаточно хорошей. Полученные результаты были доложены и обсуждены на различных научных мероприятиях как всероссийского, так и международного уровней. Основные положения работы опубликованы в 39 статьях и 3 патентах на изобретения. Значительный объем материала по теме диссертационной работы

опубликован в монографии, которая вышла в рамках издательской деятельности уральского отделения Российской академии наук.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач, отработке оригинальных методик исследований, непосредственном проведении экспериментов, их обработке, анализе и обобщении данных. Часть экспериментов была выполнена с участием профильных специалистов.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Медведева Д.А. имеет логичную внутреннюю структуру. Основной материал изложен в семи главах, которые взаимосвязаны и последовательно раскрывают обоснование выбранной темы, постановку цели работы и этапы ее достижения. Кроме того, в качестве вспомогательных материалов представлены три приложения, являющиеся той информацией, которая дополняет и уточняет основной объем данных. Выявленные закономерности изменений функциональных свойств оксидных систем с протонной проводимостью, а также демонстрация их использования для практических целей составляют основу для разработки среднетемпературных электрохимических устройств. Эти комплексные данные могут рассматриваться в качестве возможных способов решения проблем водородной и электрохимической энергетики, что соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

Вместе с тем при ознакомлении с работой возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. На мой взгляд, допущена фактическая ошибка на стр.41, где указано, что “научной группой Горелова были предложены более проводящие Sc-допированные цирконаты ($\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, CZS [116,117])”.

[116] Gorelov V.P. Electrical conductivity of $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.01-0.20$) in dry and humid air / V.P. Gorelov, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min, S.V. Plaksin // *Inorganic Materials*. – 2014. – V. 50. – № 5. – P. 495–502.

[117] Gorelov V.P. Hydrogen content in proton-conducting perovskites $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-x/2}$ ($x = 0.0 - 0.2$) / V.P. Gorelov, V.B. Vykhodets, T.E. Kurennykh, V.B. Balakireva, A.V. Kuz'min, M.V. Ananiev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2013. – V. 49. – № 9. – P. 915–918.

В работе 2000 г. [1], которая приведена ниже, были предложены такие составы, и именно для допантов малого ионного радиуса, т.е., Yb, Sc, спрогнозирована высокая протонная проводимость. Следовательно, приоритет предложенных композиций за Davies R.A. с соавторами.

[1] Davies RA, Islam MS, Chadwick AV, Rush GE. Cation dopant sites in the CaZrO₃ proton conductor: a combined EXAFS and computer simulation study. Solid State Ionics 2000;130:115-122.

2. На стр.109 представлен Рис.3.4., отражающий результаты по проводимости BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}, полученные в различных группах. Лучшие образцы без меди BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ} (Amsif et al. [75]) имеют такую же проводимость, как и образец с CuO, BaCe_{0.8}Gd_{0.1}Cu_{0.1}O_{3-δ}, с максимальной проводимостью среди полученных, и представленных на Рис.3.9. (а) в настоящей работе. В связи с этим, возникает замечание об отсутствии в экспериментальной части предварительной работы по усовершенствованию методики синтеза чистого (без меди) образца сравнения - BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ}.

3. Стр.110. Рис.3.5.(в). Допирование Ni керамики BaCe_{0.9-x}Gd_{0.1}M_xO_{3-δ}. Приведенные дифрактограммы не отражают тот факт, что предел допирования 0.01. Согласно Рис.3.5.(в), предел допирования $t < 0.05$.

4. По всему тексту отмечена следующая неточность. Орторомбическая фаза – неверный термин. Orthorhombic - в английском языке. В русском языке - ромбическая. Известно 7 основных сингоний по мере понижения симметрии: кубическая, тетрагональная, гексагональная, тригональная (ромбоэдрическая), ромбическая, моноклинная, триклинная. Таким образом, следовало бы использовать в тексте диссертации термин “ромбическая” фаза.

5. Стр.145. Рис. 4.12. Почему наблюдаются различные тенденции в изменении линейных размеров керамики BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} с ростом содержания Zr при нагреве и при охлаждении? Влияет ли взаимодействие керамики с CO₂ воздуха на это изменение?

Далее следует отметить **стилистические неточности и опечатки**:

6. Стр. 12 Основные положения, выносимые на защиту. П.2. “керамические характеристики” - неверно. Правильнее – “характеристики керамики”.

7. Стр.38, Рис. 1.7. Голубая линия – не указано, какое соединение.

8. Стр.39, Рис.1.9.(а). Надпись на рисунке следует перевести на русский язык. То же - в подписи оси Y на Рис.1.9. (б).

9. Стр.53. “В процессе выпарки” заменить на “в процессе выпаривания”. Стилль!

10. Стр.63. Рис.1.20. Слепые рисунки крайние справа.

11. Стр.95. Опечатка. 8-ая строка снизу. Вместо “ были” написано “ пбыли”.

12. Стр.112. Рис.3.6. Сравнение по количеству пор различных образцов оценить трудно. Не показательно. Особенно фотографии с $x=0.03, 0.05$.

13. Стр.117. Середина. 2-7 кат.% - опечатка. Нужно - 2-7 ат.%.

14. Стр. 121. Рис.3.14. Кажется не совсем удачным оформлениие рисунка. На каждом из рисунков (а) и (б) нужно указать и температуры и составы. Или же вынести все это в подпись.

15. Стр, 123, Рис. 3.16. Подпись. В подписи следует заменить “фитинг” на аппроксимацию. То же самое – по тексту.

16. Стр.131. “Интермедиатный” продукт следует заменить на “промежуточный”.

17. Стр. 167. 3-ий абзац. Опечатка. Стилль!

18. Стр. 173. Рис.5.11. Желательно было бы перевести подписи на рисунке на русский язык.

19. Стр. 181. Рис.5.19. “Слепой” рисунок.

20. Стр.213. Опечатка к подписи к Рис. 7.2. Вместо “ карты” написано “ караты”.

Заключение. Приведенные вопросы и замечания не касаются основной сути полученных результатов, и они не снижают уровень и высокую оценку выполненных исследований.

Диссертационная работа представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное на высоком уровне. Эта работа хорошо структурирована, грамотно оформлена и снабжена большим количеством иллюстративного материала. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа “Высокотемпературные протонные электролиты на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ со структурой перовскита: стратегии

синтеза, оптимизация свойств и особенности применения” по актуальности, научной и практической значимости, объему проведенных экспериментов, качеству интерпретации данных и справедливости сделанных выводов полностью удовлетворяет требованиям п.9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Положением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениям от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор, Медведев Дмитрий Андреевич, заслуживает присуждение ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент

А.В. Шляхтина

Сведения об официальном оппоненте

Шляхтина Анна Викторовна,

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

группы твердофазных процессов Отдела кинетики и катализа

Института химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук (ИХФ РАН)

Адрес ИХФ РАН: 119991 г. Москва, ул. Косыгина, 4.

Тел.: 8 (499) 137-29-51.

E-mail: annash@chph.ras.ru

“_17_” __апреля__ 2019 г.

Подпись А.В. Шляхтиной удостоверяю

ВРИО директора ИХФ РАН, д.т.н.

А.В. Рошин

Дата

18.04.19

Подпись

