



Утверждаю:

Проректор по научной работе
доктор физ.-мат. наук, профессор

В.Д. Бучельников

« 22 » 04 2019г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Челябинский государственный университет" на диссертационную работу Медведева Дмитрия Андреевича "Высокотемпературные протонные электролиты на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ 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

Твердые электролиты имеют уникальные физико-химические свойства и, вследствие этого, широко применяются в качестве ионопроводящих материалов, способных работать в широких температурных интервалах. В последнее время наибольший интерес представляют твердые электролиты с протонной проводимостью. Благодаря маленькому ионному радиусу и высокой подвижности протоны могут мигрировать по системе водородных связей, участвуя в переносе заряда и обеспечивая высокую проводимость даже в среднетемпературном интервале (500–750 °С), которая превышает проводимость большинства кислородных твердых электролитов.

Оптимальные свойства протонпроводящих материалов достигаются при определенном сочетании их физико-химических свойств. Однако для получения достаточных характеристик среднетемпературных устройств необходимо решение ряда задач: установление корреляции между составом, изменением структурных, термомеханических и электрохимических характеристик; снижение омических и поляризационных сопротивлений до минимального уровня, а также обеспечение их стабильных значений во времени.

Использование протонных проводников в качестве мембран позволяет снизить рабочую температуру топливного элемента. Особое место при разработке протонных твердых электролитов занимают материалы со структурой типа перовскита в связи с их высокой протонной проводимостью.

В этом аспекте диссертационная работа Медведева Д.А. представляет комплексное исследование, проведенное в рамках одного ряда оксидной композиции – $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$, отражающее стратегию синтеза, оптимизацию функциональных свойств и технологическую разработку электрохимического устройства.

Перечисленные основные направления диссертационной работы Медведева Д.А., несомненно, являются важными, актуальными и лежат в области приоритетных направлений развития физической химии, альтернативной энергетики и, в целом, научно-технологического развития Российской Федерации.

Анализ основного содержания

Диссертационная работа Медведева Д.А. состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы.

Во введении отражены актуальность темы диссертационной работы, указаны цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассматриваются основные методики синтеза оксидных проводников, их функциональные свойства, критически обсуждаются имеющиеся недостатки существующих протонных электролитов, а также проблемы их применения в электрохимических устройствах. На основе представленного обзора обосновывается выбор направления исследования с логической цепочкой основных задач, направленных на достижение сформулированной цели.

Во второй главе детально описаны методы и подходы, реализуемые в диссертационной работе. Раскрыты основные методики синтеза оксидных композиций на основе церато-цирконатов бария, представлены способы

допирования оксидных систем. Предложены подходы, влияющие на формирование керамики: метод прессования, совместной прокатки пленок. Обоснован выбор электродов – функционально важного компонента рабочей части установки – согласно их электрическим свойствам, термическим характеристикам и химической совместимости с материалами выбранных электролитов. Представлены и описаны физико-химические и электрохимические методы исследования изученных объектов.

В третьей, четвертой и пятой главах представлены исследования по оптимизации функциональных характеристик, начиная с влияния допирования на свойства относительного простого оксида, $BaCeO_3$, и заканчивая использованием стратегии со-допирования (например, иттрием и иттербием) более сложных оксидов, $BaCeO_3$ – $BaZrO_3$. При этом проведен подбор наиболее подходящих представителей протонных электролитов для различных электрохимических объектов – твердооксидных газовых сенсоров или топливных элементов.

В шестой главе представлены результаты испытания трех типов газовых сенсоров и подтверждена достоверность их функционирования путем сопоставления экспериментальных данных с теоретическими значениями и последующего выявления корреляций между ними.

Седьмая глава посвящена демонстрации возможности использования изученных материалов в качестве тонкослойных электролитов для трех ячеек твердооксидных топливных элементов, испытанных в различных условиях. Особое внимание в этой главе уделено возможности управлять электролитическими свойствами протонпроводящей мембраны за счет изменения значений легко контролируемых факторов (температуры и активности водяных паров).

Таким образом, диссертационная работа Медведева Д.А. представляет собой комплексное завершённое исследование, выстроенное логически верно, начиная с обоснования выбора объектов, постановки цели, формулировки основных задач и методов их достижения, а также

демонстрации практического использования топливных элементов и сенсоров. Выводы диссертационной работы последовательны и обоснованы.

Научная и практическая ценность.

В мировой литературе не было уделено достаточного внимания обоснованию выбора протонпроводящих электролитов в качестве материалов твердооксидных топливных элементов, имеются фрагментарные данные о характеристиках отдельных протонпроводящих оксидов. На этом фоне диссертация представляет исследование, в котором новизна присутствует при решении всех поставленных в работе задач, начиная от синтеза новых материалов, установления закономерностей изменения физико-химических свойств оксидной композиции – $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ при ее допировании различными элементами и заканчивая разработкой электрохимических ячеек с новыми твердыми электролитами.

В работе убедительно показано, что природа и концентрация 3d-элементов существенно влияют на изменение структурных, микроструктурных и электрохимических свойств новых сложных оксидов, полученных 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 Co , $0 \leq x \leq 0.1$), а модификация известных материалов на основе $\text{BaCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ мас.}\% \text{MO}_n$ ($0 \leq x \leq 0.8$, $\text{M} = \text{Cu}$ при $x \leq 0.5$ и $\text{M} = \text{Co}$ при $x > 0.5$) оксидами меди и кобальта и изменение количества циркония меняют их фазовый состав, химическую устойчивость в различных агрессивных атмосферах, термомеханические и электротранспортные свойства.

Выявлены особенности фазообразования, изменения термомеханических и электрохимических свойства при частичном или полном замещении иттрия на Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{La}$) в сложных оксидах $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0.5 \text{ мас.}\% \text{CuO}$, разработаны технологические приемы формирования электрохимических ячеек на основе тонкослойных (20–50 мкм) протонпроводящих электролитов, получены единичные ячейки ТОТЭ, сенсоры для определения концентрации водорода и паров воды в газовых атмосферах, проведены их электрохимические исследования.

Особенно следует отметить разработку технологии получения полуэлементов типа “пористый анод/плотный электролит” на основе протонных проводников, которая характеризуется высокой производительностью и является важным этапом для решения проблем коммерциализации таких устройств. Синтез и аттестацию материала нового состава $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$, демонстрирующего более высокую проводимость и более низкую энергию активации по сравнению с традиционными Y-допированными церато-цирконатами.

Использование современных методов и подходов, реализованных в работе, а также сравнение теоретических представлений и экспериментальных результатов, апробация полученных результатов на российских и зарубежных конференциях и опубликованных в 39 статьях и 3 патентах РФ подтверждают достоверность полученных данных.

Работа обладает единством, ее структурные части (главы) хорошо взаимосвязаны друг с другом, выводы сделаны на основе достоверных экспериментальных данных, которые не противоречат основным научным закономерностям. Автореферат соответствует диссертационной работе, емко отражая ее суть. Тем не менее, имеется ряд следующих **замечаний и вопросов:**

1. В работе указывается на перераспределение крупных катионов редкоземельных элементов по подрешеткам перовскитной структуры и образование кислородных вакансий. Однако в качестве подтверждения можно было бы привести данные полнопрофильного рентгеновского анализа о заполнении атомами кристаллографических позиций, структурных параметрах и R-факторе корреляции.
2. Введение оксидов меди, никеля и кобальта в исходные образцы улучшает эффект спекания и позволяет получить более плотную керамику. Из диссертации не ясно, какие механизмы реализуются в

этом случае и имеются ли данные, кроме относительной плотности образцов, подтверждающие их уплотнение.

3. Почему для исследования характеристик ТОТЭ был использован метод прерывания тока вместо широко используемого для этого метода электрохимического импеданса?
4. Для большей убедительности представленных результатов необходимо было бы провести сопоставление данных о проводимости (в том числе, ионной и электронной) одного и того же электролита, измеренной на объемных образцах (симметричная ячейка) и тонкослойных (топливная ячейка).

Заключение

Диссертационная работа Медведева Д.А. “Высокотемпературные протонные электролиты на основе $Ba(Se, Zr)O_3$ со структурой перовскита: стратегия синтеза, оптимизация свойств и особенности применения” содержит новые фундаментальные и практические результаты, направленные на разработку электрохимических устройств с протонными электролитами как способ развития водородной энергетики в нашей стране. Эта работа полностью соответствует требованиям пункта 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного Положением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а сам автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Диссертационная работа Медведева Д.А. заслушана на расширенном научном семинаре кафедры аналитической и физической химии (протокол № 2 от 15.04. 2019 г.) химического факультета, и данный отзыв одобрен.

Бурмистров Владимир Александрович,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
декан химического факультета ЧелГУ



внесено в журнал

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Челябинский государственный университет»,
химический факультет.

Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129,
химический факультет (комн.№311, 2 уч.корп.)

Тел. 8(351)799-70-63, с. 89518102904

E-mail:chem_faculty@csu.ru, burmistrov@csu.ru

Дата: 16.04.2013.