На правах рукописи

Тарутина Лиана Раисовна

СМЕШАННЫЕ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ Fe-ДОПИРОВАННЫХ ЦЕРАТО-ЦИРКОНАТОВ БАРИЯ

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН).

Научный руководитель:	**Медведев Дмитрий Андреевич,** доктор химических наук, заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
Официальные оппоненты:	**Садыков Владислав Александрович**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела гетерогенного катализа ФГБУН Института катализа СО РАН.
	Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией селективно проницаемой керамики и инжиниринга ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН.
Ведущая организация:	ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр УрО РАН» (г. Сыктывкар)

Защита состоится «26» ноября 2025 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=23831.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. e-mail: n.p.kulik@ihte.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук — Кулик Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень проработанности темы

Проблема создания экологически безопасных и высокоэффективных устройств для преобразования энергии все больше привлекает внимание научного сообщества в связи с растущим уровнем мирового энергопотребления и истощением минеральных ресурсов [1, 2]. Для преодоления перечисленных ограничений было предложено использование твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе кислородных или протонпроводящих электролитов. К числу важных преимуществ ТОТЭ относятся: высокая топливная гибкость, высокий КПД и экологическая безопасность [3, 4]. Большинство исследований в настоящее время посвящены ТОТЭ на основе традиционных кислородионных электролитов. Но высокие рабочие температуры таких устройств приводят к ускоренной деградации, что ограничивает их широкое применение [5, 6]. Для решения этой проблемы многие исследователи рассматривают использование в конструкции ТОТЭ протонпроводящей электролитной мембраны (ТОТЭ-H^+), что позволяет снизить рабочую температуру до 500–700 °C за счет формирования достаточной ионной (протонной) проводимости при этих условиях [7]. Однако для ТОТЭ-H^+ характерны высокие значения поляризационного сопротивления [8], что обуславливает необходимость разработки эффективных и стабильных воздушных электродов. Ключевым требованием к таким электродам является высокая электрохимическая активность в отношении реакции восстановления кислорода (РВК) в условиях умеренных температур [9, 10]. Существует ряд решений в области дизайна возможных электродных материалов, включающих использование электронных и электронно-ионных проводников. Однако материалы с тройной смешанной проводимостью (электронной, кислород-ионной и протонной) являются наиболее перспективными благодаря протеканию электрохимических процессов РВК на всей поверхности таких электродов. Частичное замещение катиона B-подрешетки традиционных протонпроводящих электролитов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ переходными элементами (например, железом) является перспективной стратегией дизайна электродов с тройной проводимостью [11–14]. Кроме того, близость катионного состава таких электродов с составом протонпроводящих электролитов позволяет улучшить химическую устойчивость и термомеханическую совместимость между ними [15].

Несмотря на интерес исследователей к Fe-допированным церато-цирконатам бария, сведения о них в литературе представлены недостаточно. Большинство публикаций ограничены узким кругом материалов, в отношении которых проводится сравнительный анализ свойств. Следствием такого подхода является наличие расхождений в полученных сведениях, обусловленных влиянием множества контролируемых и неконтролируемых

факторов. В целях устранения данного пробела объектом исследования в настоящей работе избрана система $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ с широким рядом концентраций допанта ($0 \le x \le 0,7$). Для синтезированных образцов установлена зависимость физико-химических свойств от концентрации железа, а также рассмотрены аспекты их практического применения.

Цель: синтез и исследование функциональных свойств сложных оксидов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1, …, 0,7) для их применения в качестве воздушных электродов твердооксидных топливных элементов на основе протонпроводящих электролитов, а также кислородпроницаемых мембран.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Синтез сложных оксидов со структурой перовскита $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1, …, 0,7) и исследование их кристаллической структуры, фазового состава, кислородной нестехиометрии и дефектной структуры. Изучение микроструктуры керамики.
2. Исследование кислородной нестехиометрии и термического расширения сложнооксидных $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ материалов.
3. Исследование общей и парциальной проводимости $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}FexO_{3-\delta}$ в диапазоне температур 500–900 °C.
4. Изучение электрохимической активности электродов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}FexO_{3-\delta}$ (x = 0,5, 0,6, 0,7) с использованием симметричных ячеек с протонпроводящим электролитом $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb).
5. Аттестация единичных ячеек ТОТЭ-H+ с использованием материала с оптимальным количеством допанта в качестве воздушного электрода.
6. Исследование возможности повышения электрохимической активности воздушных электродов путем их инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима.
7. Исследование кислородной проницаемости мембраны $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ с оптимальным содержанием железа методом электрохимического натекания кислорода.

Методология и методы исследования

Метод цитрат-нитратного синтеза использовали для получения порошковых материалов. Аттестацию фазового состава проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применяли для исследования морфологии поверхности спеченных керамических образцов и поперечных сломов электрохимических ячеек. Дилатометрический метод использовали для исследования кинетики спекания и термического расширения образцов с последующим

расчетом термического коэффициента линейного расширения. Метод термогравиметрического анализа (ТГА) в окислительной и восстановительной средах, использовали для оценки кислородной нестехиометрии сложных оксидов. Общую проводимость образцов измеряли при помощи четырехзондового метода на постоянном токе. Методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) исследовали поляризационное сопротивление электродных материалов. Единичные ячейки ТОТЭ-H^+ были изготовлены методом каландрования. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию применяли для идентификации элементного состава функциональных слоев электрохимических ячеек. Единичные ячейки ТОТЭ-H^+ были аттестованы методами вольтамперометрии и ЭИС. Кислородную проницаемость мембран, изготовленных при помощи каландрования, исследовали методом электрохимического натекания кислорода.

Достоверность полученных результатов

Результаты получены на сертифицированном и поверенном оборудовании, обработаны с помощью специализированного программного обеспечения с учетом погрешностей измерительных установок. Результаты, полученные различными методами, согласуются друг с другом, не находясь в противоречии с теоретическими представлениями.

Научная новизна и теоретическая значимость

1. Получены однофазные сложные оксиды состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций железа, $0,1 \leq x \leq 0,7$. Выявлены взаимосвязи между катионным составом и физико-химическими характеристиками.

2. Показано, что допирование железом матричной фазы $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ в больших концентрациях позволяет достигнуть высокого ионно-электронного транспорта при сохранении протонной проводимости, характерной для исходного церато-цирконата и сформировать таким образом материалы с тройной проводимостью.

3. Экспериментально выявлены взаимосвязи между кислородной нестехиометрией, валентным состоянием железа в структуре смешанных ионно-электронных проводников и их электротранспортными и термомеханическими свойствами.

Практическая значимость

1. Материалы $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ могут рассматриваться как эффективные кислородные электроды для среднетемпературных твердооксидных устройств на основе протонпроводящих электролитов.

2. Изготовлены единичные топливные ячейки, все функциональные слои которых состоят из церато-цирконатных фаз: Ni – BCZYYb как топливного кермета, BCZYYb как электролита и $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ как кислородного электрода.

3. Осуществлено импрегнирование пористых электродов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ электрохимически активными наночастицами PrO_x для снижения поляризационного сопротивления.

4. Экспериментально аттестованы электрохимические ячейки на основе исследуемых $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ материалов и протонпроводящего электролита BCZYYb, выявлены факторы, оказывающие влияние на их производительность и рассмотрены подходы для повышения электрохимических характеристик.

5. Методом совместной прокатки пленок получена мембрана трехслойной конфигурации типа “пористый слой|плотный слой|пористый слой” из одного и того же материала, $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$.

6. Определена кислородная проницаемость трехслойной мембраны $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования физико-химических характеристик материалов составов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$.

2. Анализ электрохимической активности воздушных электродов x=0,5, 0,6 и 0,7 в контакте с электролитом BCZYYb, а также увеличение их электрохимической активности путем инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима (III).

3. Результаты испытаний единичных топливных ячеек с воздушными электродами на основе электрода с x=0,6.

4. Результаты исследований кислородной проницаемости тонкой трехслойной мембраны $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$.

Апробация

Результаты, полученные в рамках выполнения научно-квалификационной работы, были представлены тезисами докладов на 12 конференциях: Химия и химическое образование XXI века. V всероссийская студенческая конференция с международным участием, посвященная Международному дню периодической таблицы химических элементов (Санкт-Петербург, 2019); Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам (Новосибирск, 2019); XXIX Зимняя школа по химии твердого тела (Екатеринбург, 2020); Четвёртая Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы" (Улан-Удэ, 2020); XVIII Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Нальчик, 2020); 13-й симпозиум с международным участием Термодинамика и материаловедение Российско-Китайский семинар «Advance Materials and Structures» (Новосибирск, 2020); V Международная конференция

"современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов" (MOSM, Екатеринбург, 2021); Всероссийская научная конференция с международным участием «Четвертый байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022); Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Шестая школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и электролизных элементов» (Черноголовка, 2022); XXXII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (Екатеринбург, 2022); Первый Всероссийский семинар «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (пос. Эльбрус, 2022); Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2023). По теме научно-квалификационной работы опубликованы 5 статей в рецензируемых журналах: Russian Chemical Reviews, Journal of Alloys and Compounds, Journal of Membrane Science, Catalysts и Chimica Techno Acta.

Структура

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 298 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обозначена актуальность темы диссертации; сформулированы цель и задачи; представлены научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость исследований; сформулированы положения, выносимые на защиту; обозначен личный вклад автора в работу; дана информация об апробации работы, а также о ее структуре и объеме.

Первая глава посвящена анализу литературных источников, на основе которого обозначена перспективность твердооксидных смешанных ионно-электронных проводников с точки зрения использования их для различных электрохимических приложений; рассмотрены механизмы работы твердооксидных топливных элементов на основе кислородионных и протонных электролитных мембран, основные их различия, преимущества и проблемы; описан принцип работы кислородпроницаемых мембран, обозначены требования, выдвигаемые к материалам для изготовления мембран; рассмотрено современное состояние дизайна материалов с тройной проводимостью для электрохимических приложений.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методик. Методом цитрат-нитратного синтеза были получены порошки сложных оксидов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (BCZYFx). Тем же методом были получены порошки электролитного материала BCZYYb.

Отжиг всех порошков проводили двухстадийно: первичный отжиг при 1050 ℃ (5 ч) для выжигания органических остатков после цитрат-нитратного синтеза; последующая термообработка при 1150 ℃ (5 ч) для обеспечения фазообразования. Керамические таблетки BCZYFx получали путем прессования на одноосном лабораторном прессе с последующим спеканием при 1450 ℃ (5 ч) для $x \leq 0,3$ и 1350 ℃ (5 ч) для $x > 0,3$.

Методом прокатки пленок на вальцах Durston DRM 130 были получены электролитные подложки BCZYYb толщиной около 500 мкм, которые были спечены при 1250 ℃ (5 ч). Затем на полученные подложки симметрично наносили электроды BCZYFx с последующим спеканием при 1100 ℃ (1 ч).

Для получения единичных ячеек ТОТЭ-H^+ изготавливали «полуэлементы» конфигурации несущий топливный электрод|функциональный топливный электрод|электролит методом совместной прокатки пленок. В качестве топливного электрода использовали никель-кермет, представляющий собой смесь порошков NiO и BCZYYb, в качестве электролита – BCZYYb. Для получения пластичной массы для прокатки использовали связку, содержащую бутадиен-нитрильный каучук в растворе ацетона и нефраса, а также дибутилфталат в качестве пластификатора. Спекание полуэлементов проводили при 1450 ℃ в течение 5 ч в сочетании с медленным нагревом и охлаждением. Пористый воздушный электрод BCZYFx затем наносили методом аэрографии и припекали при 1100 ℃ в течение 1 ч.

Кислородпроницаемую мембрану также получали методом совместной прокатки тонких пленок. Для этого были сформированы индивидуальные тонкие пленки BCZYF0,7. Для получения пористых слоев в исходную пластичную массу добавляли 20 масс.% крахмала в качестве порообразователя. Полученные пористые слои накатывали с обеих сторон на пленку BCZYF0,7, не содержащую порообразователь. Полученную трехслойную пленку спекали на воздухе при 1250 ℃ в течение 2 ч с медленным нагревом и охлаждением.

Электрохимическую активацию пористых воздушных электродов проводили путем многократной инфильтрации их 50%-ным спиртовым раствором нитрата празеодима (III). Пропитанные образцы отжигали при 600 ℃ (1 ч) до образования на поверхности частиц пористого электрода электрохимически активных наночастиц PrO_x.

Методом РФА были аттестованы фазовый состав и кристаллическая структура всех полученных порошков. Полученные результаты уточняли структурным методом Ритвельда.

СЭМ была использована с целью аттестации морфологии поверхности образцов, а также для исследования поперечных сломов электрохимических ячеек. Метод ЭРС использовали с целью анализа распределения химических элементов по поверхности

исследуемых образцов.

Методом ТГА была проведена оценка кислородной нестехиометрии BCZYFx, на основе которой определено зарядовое состояние железа при различных экспериментальных условиях.

Методом дилатометрии исследовано термическое расширение керамических образцов. По результатам исследований были рассчитаны термические коэффициенты линейного расширения.

Четырехзондовым методом были измерены электротранспортные характеристики для плотных керамических образцов BCZYFx с целью оценки величин ионной и электронной (n- и p-типа) проводимостей. Измерения проводили в широком температурном диапазоне (500–900 °C) в атмосферах влажного воздуха и водорода. Также проводимость была измерена при изменении парциального давления кислорода (pO_2, 0,21–10^{-20} атм) при 900 °C.

Методом ЭИС на ячейках с симметричной конфигурации были исследованы поляризационные характеристики BCZYFx. Измерения были проведены при 500–800 °C в атмосфере влажного воздуха. Спектры импеданса были уточнены методом эквивалентных схем.

Методами вольтамперометрии и ЭИС были исследованы единичные ячейки ТОТЭ-H^+. Измерения проводили в разделенных газовых пространствах, в качестве топлива был использован влажный (~3% H_2O) водород, а в качестве окислителя использовали влажный (~3% H_2O) воздух. Съемку проводили при 550–700 °C. Спектры импеданса электрохимических ячеек обрабатывали с использованием метода эквивалентных схем.

Методом электрохимического натекания кислорода (метод Вагнера) была исследована тонкая трехслойная мембрана. По результатам исследований были получены данные по кислородной проницаемости, а также оценены значения амбиполярной проводимости и кислородной диффузии.

Третья глава посвящена всестороннему исследованию физико-химических свойств железодопированных церато-цирконатов бария.

Результаты РФА при комнатной температуре представлены на рисунке 1а. Методом цитрат-нитратного синтеза удалось успешно синтезировать однофазные сложные оксиды со структурой перовскита во всем диапазоне изменения концентраций железа. Образец с $x = 0$ имеет ромбическую структуру с пространственной группой $Imma$, с $x = 0,1$ – ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R\bar{3}c$, а с $x \geq 0,2$ – кубическую структуру с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Согласно результатам приведения

параметров элементарных ячеек к псевдокубической системе, при постепенном допировании железом происходит линейное уменьшение параметров элементарной ячейки (рисунок 1б). Это находится в соответствии с правилом Вегарда, указывая на образование твердых растворов. Такое изменение параметров элементарной ячейки связано с меньшим ионным радиусом вводимого железа ($r_{Fe^{4+}} = 0,585$ Å, $r_{Fe^{3+}_{BC}} = 0,645$ Å и $r_{Fe^{3+}_{HC}} = 0,550$ Å в зависимости от его валентного и спинового состояний) по сравнению церием ($r_{Ce^{4+}} = 0,870$ Å).

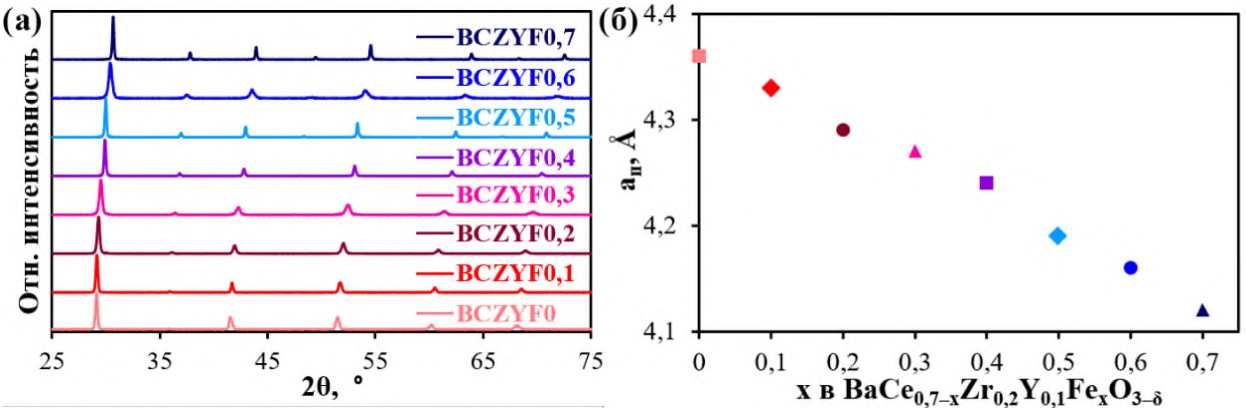


Рисунок 1 – Результаты РФА синтезированных порошков состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$: (а) дифрактограммы; (б) параметры элементарной ячейки, представленных в псевдокубической системе

Согласно результатам СЭМ (рисунок 2), полученные керамические образцы обладают высокой плотностью. Это было также подтверждено при использовании метода Архимеда: относительная плотность всех керамических образцов превышает 94%. Установлено, что постепенный рост концентрации допанта приводит к увеличению средних размеров зерен при снижении температуры спекания керамики (с 1450 °C до 1350 °C), свидетельствуя об улучшении спекаемости материалов исследуемой системы.

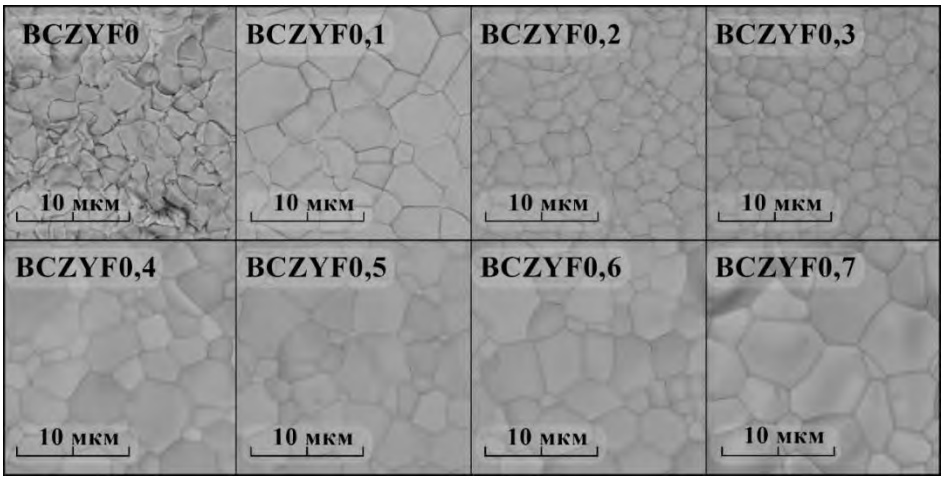


Рисунок 2 – Микрофотографии керамических образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, спеченных при 1450 °C для x = 0...0,2 и при 1350 °C для x = 0,3…0,7

С помощью ТГА в восстановительных и окислительных средах была оценена кислородная нестехиометрия (δ) и содержание железа в различных степенях окисления в сложных оксидах BCZYFx при различных температурах (рисунок 3). Порошки анализируемых образцов, прокаливали при 1000 ℃ в течение 1 ч, взвешивали и нагревали в среде 50%H_2/50%Ar (рисунок 3б). Порошок базового материала, недопированного железом, показывает незначительную потерю веса, в то время как допирование приводит к значительному снижению веса. На термогравиметрических кривых можно выделить критическую точку при T* около 460–500 °C. Эта точка соответствует полному восстановлению ионов Fe^{4+} до Fe^{3+} в составе железосодержащих образцов (рисунок 3в). При дальнейшем нагревании происходит последующее частичное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} в водородной атмосфере. Используя значение веса при T* и исходный вес образцов, можно оценить содержание кислорода при комнатной температуре. Порошки образцов также нагревали в среде атмосферного воздуха (рисунок 3г). Данные о потере веса и значение δ при комнатной температуре были использованы для расчета температурной зависимости содержания кислорода при нагревании в воздушной среде (рисунок 3д). Значения содержания кислорода в восстановительной и окислительной средах были использованы для оценки содержания железа в различных степенях окисления в зависимости от температуры (рисунок 4в и 4ж). Восстановление железа сопровождается удалением решеточного кислорода и образованием кислородных вакансий. Таким образом, нагревание может оказывать значительное влияние на основные физико-химические свойства изучаемых материалов.

Методом дилатометрии изучено термическое расширение образцов на воздухе (рисунок 4). Недопированный (электролитный) образец демонстрирует ряд перегибов в диапазоне температур от 300 ℃ до 550 ℃, что может быть связано с реализацией серии фазовых переходов из ромбической структуры в кубическую, а также с дегидратацией протонного проводника при повышенных температурах. Допирование железом при x = 0,2 – 0,4 приводит к стабилизации исходной структуры до кубической при комнатной температуре, что положительно влияет на термомеханические свойства. Для образцов с большей концентрацией железа на кривых линейного расширения в окислительных условиях наблюдается излом, обусловленный восстановлением железа $Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ в высокотемпературной области (ВТ), что подтверждено методом ТГА (рисунок 3ж). Из таблицы 1 можно видеть, что увеличение содержания железа в составе BCZYFx приводит к увеличению значений термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) как в низкотемпературной (НТ) области, в которой реализуется термическое расширение

материалов, так и в ВТ области, в которой наряду с термическим расширением становится заметным химическое.

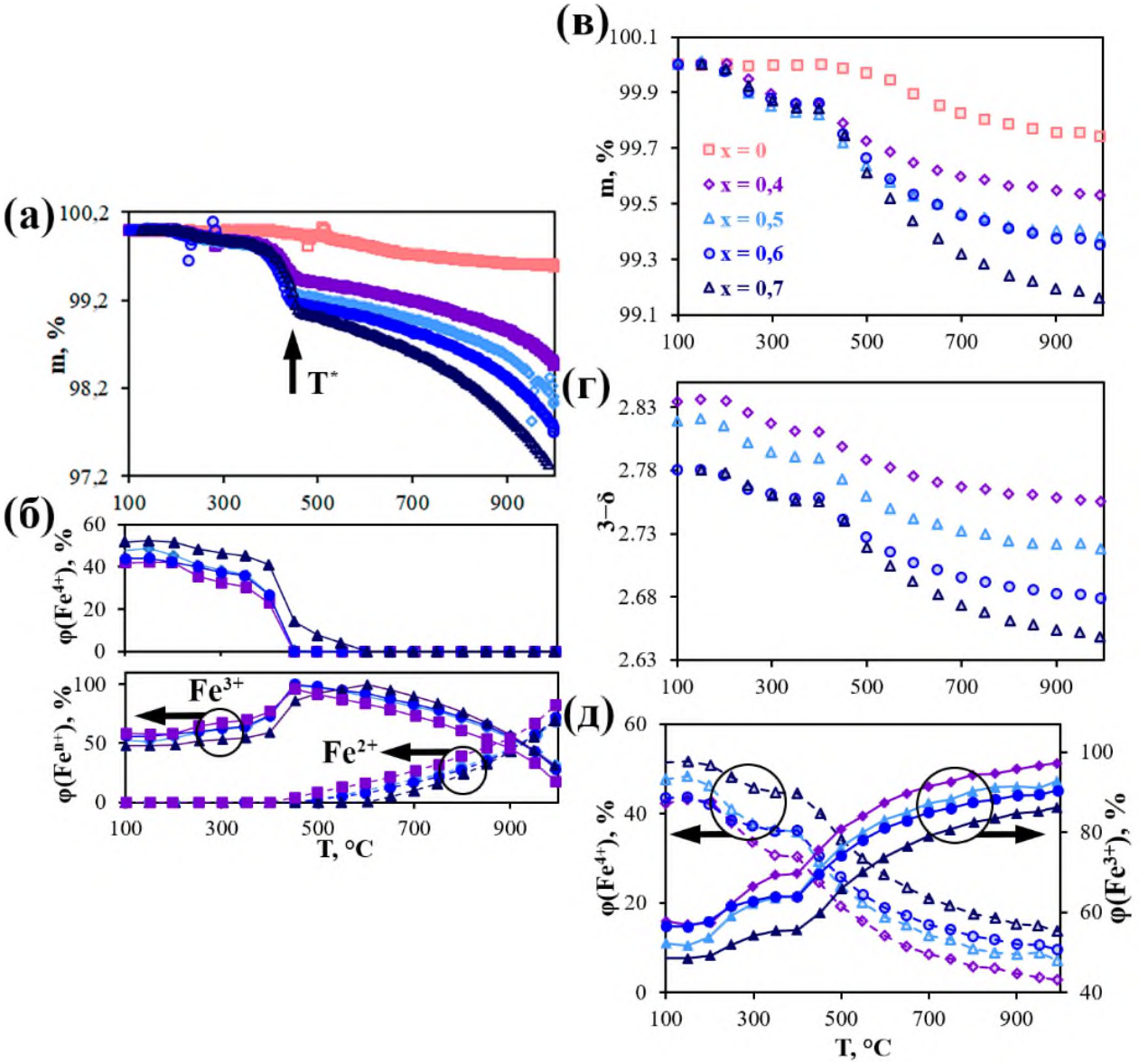


Рисунок 3.9 – Результаты термогравиметрии, полученные для порошков $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$: (а) изменение веса в атмосфере 50%H_2/Ar и (б) соответствующая мольная доля ионов железа; (в) изменение веса в атмосфере влажного воздуха, (г) соответствующее содержание кислорода и (д) мольная доля ионов железа

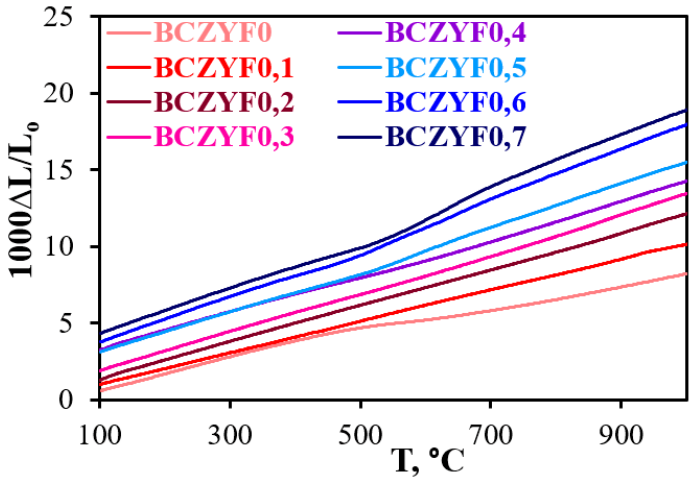


Рисунок 4 – Температурные зависимости линейного расширения керамических образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, измеренные в атмосфере окружающего воздуха

Таблица 1 – Значения ТКЛР керамических образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, рассчитанные на линейных участках дилатометрических кривых

Состав	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}			
	$T_{НТ/ВТ}$, °C	НТ	ВТ	Общий
BCZYF0	550	10,2	7,7	8,2
BCZYF0,1	900	10,2	8,5	10,1
BCZYF0,2	900	11,7	13,3	11,8
BCZYF0,3	470	12,5	13,3	12,8
BCZYF0,4	470	11,8	12,8	12,1
BCZYF0,5	450	12,7	14,5	13,9
BCZYF0,6	450	14,2	16,8	16,0
BCZYF0,7	460	14,3	17,8	16,6

Примечание: $T_{НТ/ВТ}$ – оценочная температура перегиба между низкотемпературной (НТ) и высокотемпературной (ВТ) областями; Общий – значения ТКЛР, полученные на диапазоне температур 100 – 1000 °C.

Глава 4 посвящена исследованию транспортных свойств керамических образцов состава BCZYFx и поляризационных характеристик пористых электродов на основе BCZYFx с высокой концентрацией железа. На рисунке 5а представлена общая электропроводность, измеренная четырехзондовым методом во влажном воздухе. В этих условиях материалы на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ могут одновременно проявлять протонный, кислородно-ионный и дырочный транспорт. Электропроводность исследуемых материалов с ростом содержания железа от x = 0 до x = 0,1 сначала снижается (примерно в 10 раз), а затем происходит постепенное увеличение на ~2 порядка величины для x = 0,7 по сравнению с базовым образцом. В воздушной атмосфере изменение общей электропроводности BCZYFx обуславливается превалирующим влиянием дырочного транспорта над ионным. При этом при постепенном увеличении концентрации железа в изучаемой системе, вероятно, происходит смена локализации электронных дырок: при

малых x они локализованы на ионах кислорода (так называемые поляроны), а при больших – на катионах железа. Поэтому общая электропроводность (за счет дырочной составляющей) образца BCZYF0,1 сначала снижается относительно базового (электролитного материала), а потом постепенно непрерывно увеличивается в ряду BCZYF0,2 – BCZYF0,3 – BCZYF0,4 – BCZYF0,5 – BCZYF0,6 – BCZYF0,7.

На зависимостях общей электропроводности от pO_2 можно выделить три области (рисунок 5б): области высоких, средних и низких pO_2. В окислительной области (высокие pO_2) наблюдается уменьшение электропроводности со снижением pO_2 за счет дырочной составляющей проводимости; это подтверждает ранее сделанные предположения о доминировании дырочной проводимости над ионной в окислительных условиях. В области средних pO_2 наблюдается так называемое “плато” ионной проводимости, которое не зависит от вариации pO_2. При этом ионная проводимость, как и дырочная компонента, сначала снижается при росте концентрации железа в BCZYFx, а потом – постепенно увеличивается в ряду BCZYF0,4 – BCZYF0,5 – BCZYF0,6 – BCZYF0,7, указывая на то, что ионный транспорт изучаемых материалов зависит не только от концентрации акцепторной примеси (иттрия), но и концентрации (и зарядового состояния) железа. Дальнейшее снижение pO_2 в области низких pO_2 оказывает слабое влияние на электропроводность базового материала, что обусловлено преобладанием ионного транспорта в этих условиях. При этом электропроводность практически всех Fe-содержащих образцов имеет тенденцию к увеличению за счет роста электронной проводимости n-типа.

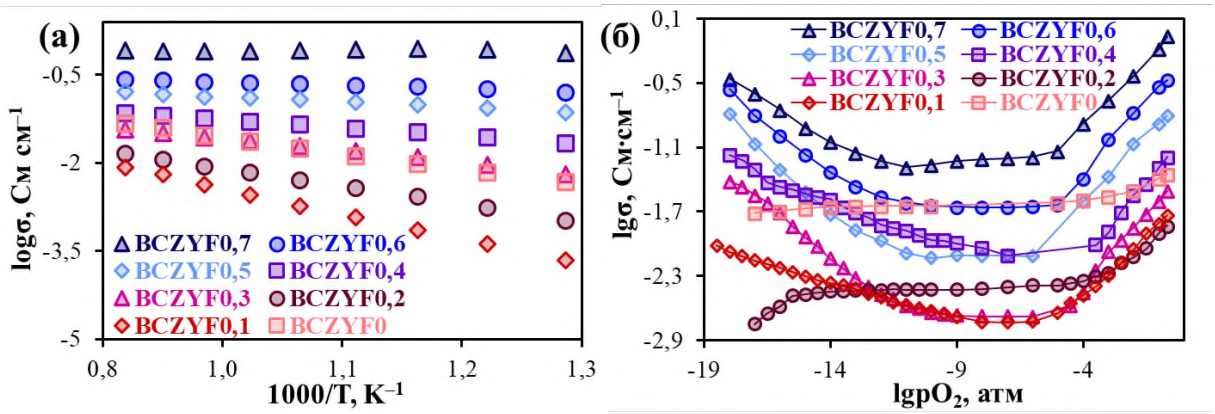


Рисунок 5 – Общая проводимость плотных керамических образцов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$, измеренная четырехзондовым методом (а) в зависимости от температуры во влажном воздухе; (б) в зависимости от pO_2 при 900 °C

Измерения поляризационных сопротивлений пористых электродов проводили на симметричных ячейках методом ЭИС. Перед измерениями симметричные ячейки были аттестованы методом СЭМ (рисунок 6). Показано, что электроды имеют хорошую адгезию, а пористость электродов составляет 35–40%.

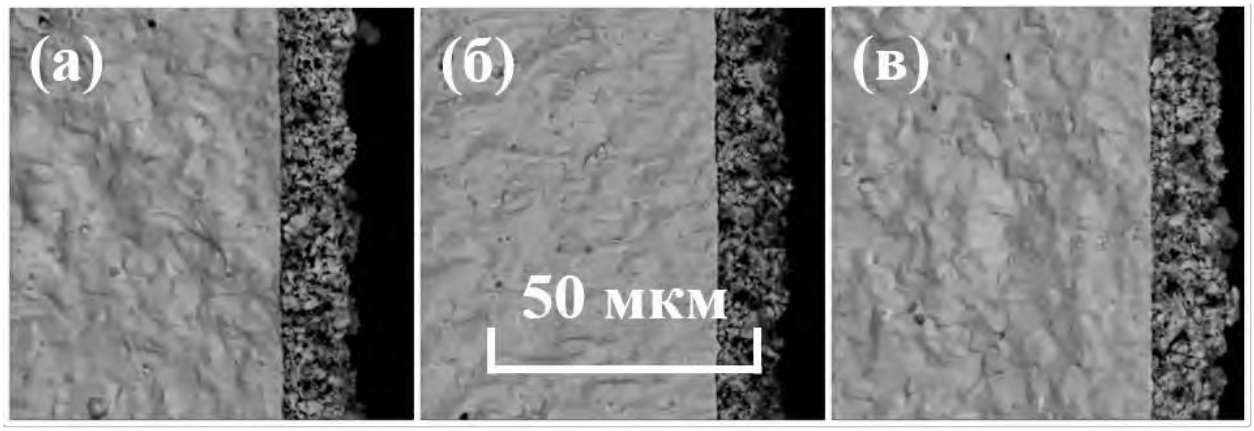


Рисунок 6 – Микрофотографии поперечных сломов электрохимических ячеек симметричного типа с электродом: (а) BCZYF0,5; (б) BCZYF0,6; (в) BZYF0,7

На рисунке 7а представлены годографы импеданса для симметричной ячейки с электродом BCZYF0,6 в качестве примера; при представлении этих спектров омическое сопротивление было исключено для удобства восприятия данных. Анализ полученных данных с использованием метода эквивалентных схем позволил рассчитать поляризационные сопротивления электродов ($R_п$) до и после электрохимической активации, рисунке 7б. Показано, что инфильтрация благоприятно отражается на $R_п$ во всем диапазоне концентраций железа. Обнаруженные эффекты можно связать с тем, что инфильтрация приводит к улучшению поверхностного обмена, тем самым снижая величины $R_п$. При этом наилучший эффект наблюдается для электродов состава BCZYF0,5, которые характеризуются невысокими транспортными свойствами. Наоборот, BZYF0,7 обладает высокой исходной смешанной ионно-электронной проводимостью (рисунок 5), поэтому электрохимическая активация таких электродов приводит к незначительному изменению $R_п$.

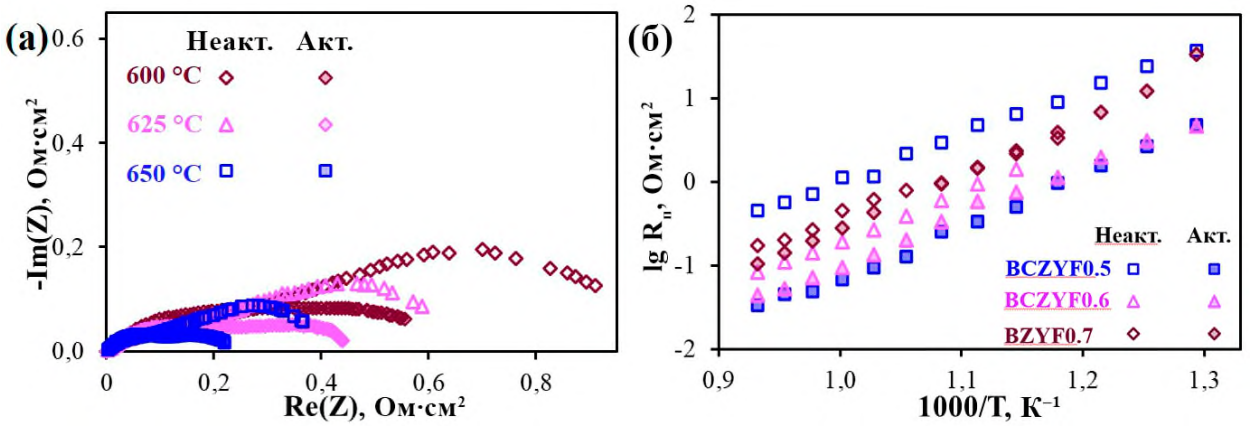


Рисунок 7 – Результаты ЭИС, полученные для электрохимических ячеек симметричного типа с электродами BCZYFx до и после их электрохимической активации: (а) спектры импеданса ячейки с электродом BCZYF0,6; (б) температурные зависимости поляризационного сопротивления электродов

Глава 5 посвящена исследованию единичных ячеек ТОТЭ-H^+ и кислородпроницаемых мембран.

На рисунке 8 показан поперечный слом единичной ячейки ТОТЭ-H^+ с воздушным электродом BCZYF0,6, изготовленного методом совместной прокатки полуэлемента и последующей аэрографией кислородного электрода. Как видно из микрофотографии, ячейка представляет собой пять хорошо адгезированных между собой слоев. Расслаивания и растрескивания в ячейке не обнаружено.

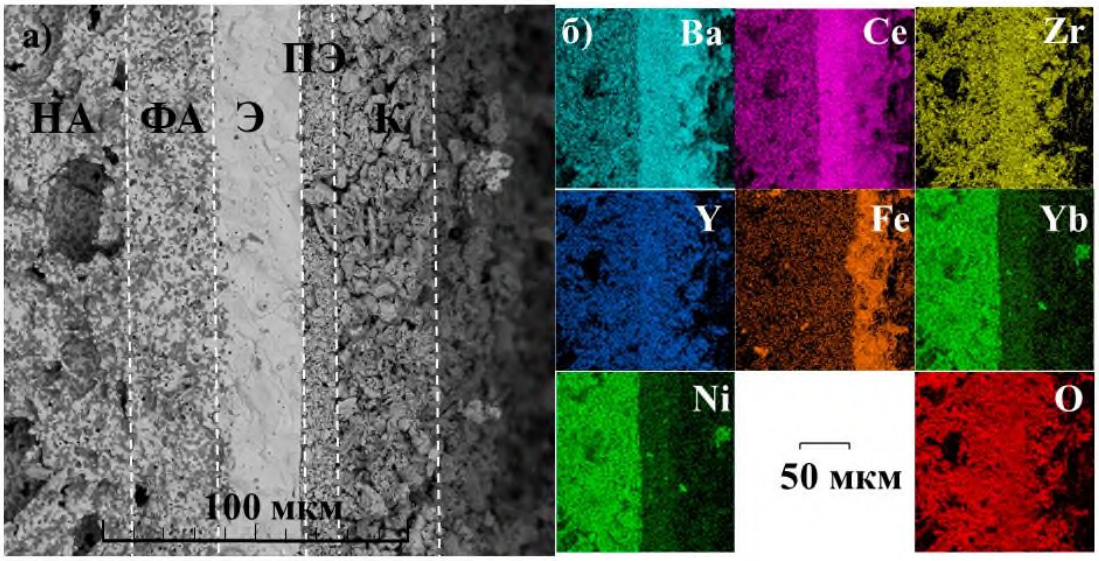


Рисунок 8 – Микрофотографии поперечного слома единичной ячейки ТОТЭ-H^+ с неактивированным электродом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$

Как показано на рисунке 9, полученная единичная ячейка ТОТЭ-H^+ способна достичь напряжения разомкнутой цепи (1,102 В при 600 °С и 1,074 В при 700 °С), близкого к теоретическому значению (1,13 и 1,12 В соответственно), а также максимальной удельной мощности около 75 и 240 мВт·см$^{-2}$ при 600 и 700 °С соответственно. Относительно низкие полученные значения выходной мощности могут быть связаны с недостаточной электрохимической активностью электродов ячейки. Действительно, методом ЭИС при напряжении, соответствующем пиковой мощности ячейки, установлено, что при температурах ниже 700 °С вклад поляризационного сопротивления в общее сопротивление ячейки превышает 50%.

С целью улучшения электрохимической активности воздушного электрода состава BCZYF0,6 был использован метод инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима (III), который показал свою эффективность на примере симметричных ячеек. Результаты ЭРС поперечных сломов электрохимически активированных ячеек показаны на рисунке 10. Определено, что оксид празеодима равномерно распределен по объему пористого воздушного электрода.

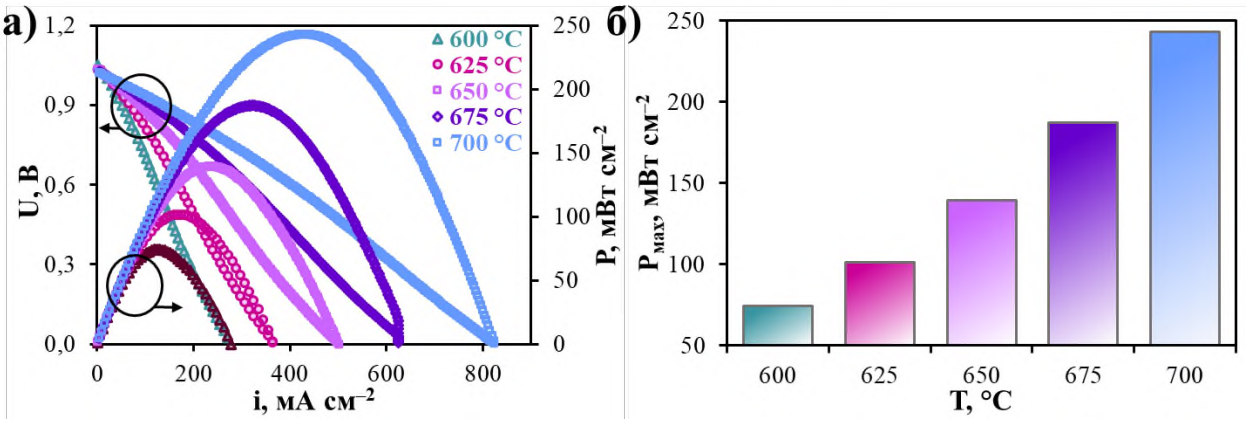


Рисунок 9 – Результаты аттестации единичной ячеки ТОТЭ с неактивированным воздушным электродом состава $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$: (а) вольтамперные характеристики; (б) значения максимальной удельной мощности

Вольтамперные характеристики единичной ячейки ТОТЭ-H^+ и температурные зависимости напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) показаны на рисунке 11а. При 550 °С НРЦ составляет 1,12 В; оно уменьшается с ростом температуры до 1,02 В при 750 °С. Эти значения немного ниже теоретических значений (вставка на рисунке 11а). Кроме того, с увеличением температуры разница между теоретическими и экспериментальными значениями НРЦ становится более заметной. Поскольку, как подтверждает СЭМ, мембрана электролита имеет плотную, газонепроницаемую микроструктуру, разница в значениях НРЦ может быть объяснена реализацией электронно-дырочного транспорта в электролите.

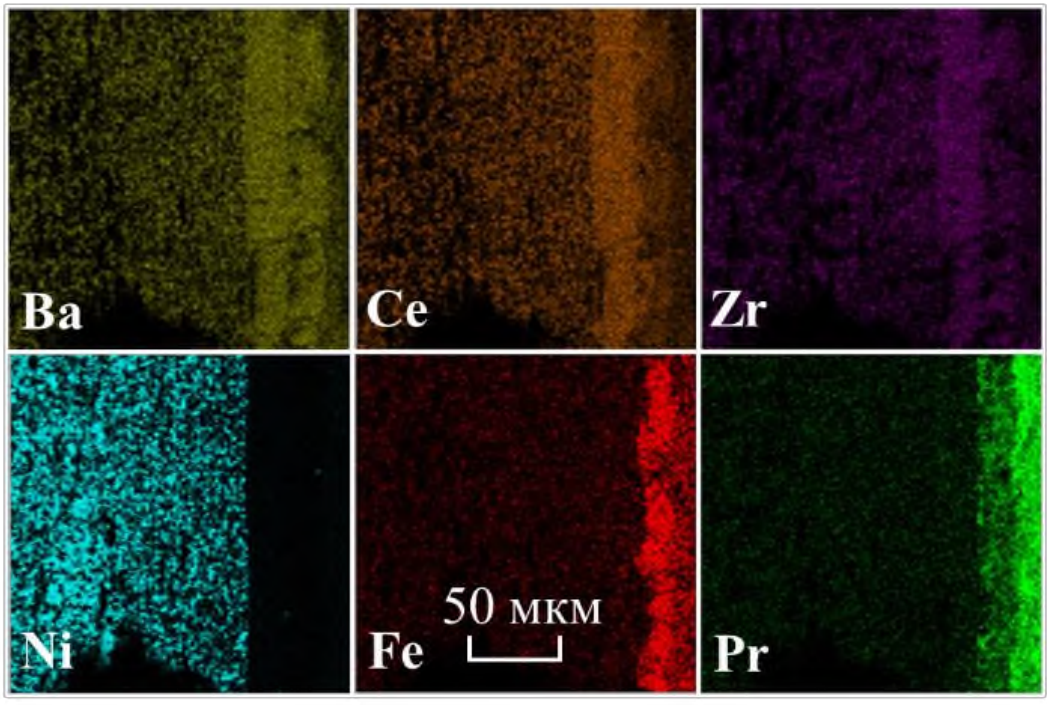


Рисунок 10 – Результаты ЭРС слома единичного ТОТЭ с воздушным импрегнированным электродом

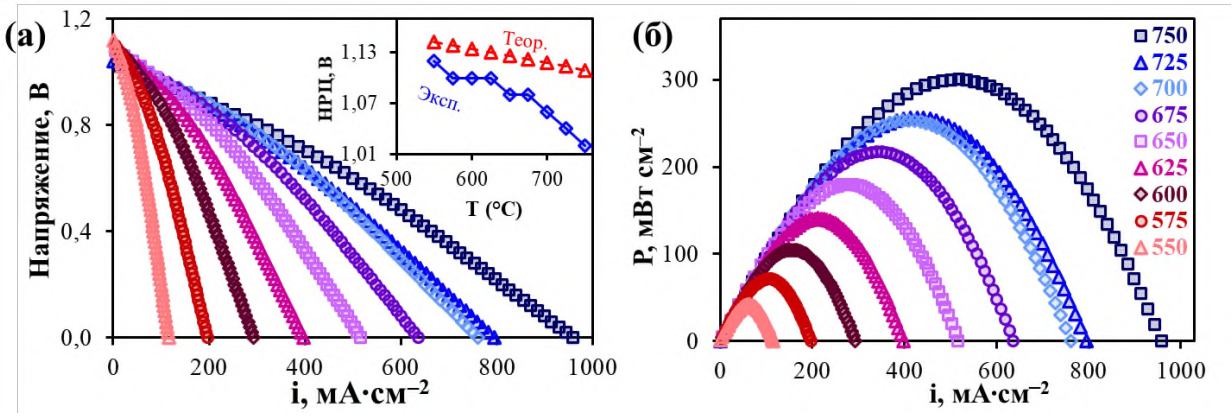


Рисунок 11 – Результаты аттестации электрохимической ячейки с импрегнированным катодом $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$: (а) вольтамперные кривые; (б) мощностные кривые

Электрохимические характеристики единичной ячейки ТОТЭ-H^+ с воздушным электродом BCZYF0,6 оценивались по вольтамперным кривым, как показано на рисунке 11б. Пиковая удельная мощность (P_{max}) при температуре 750 °C составила 300 мВт·см$^{-2}$. Наблюдается позитивный эффект от инфильтрации: при 650 °C P_{max} ячейки составила 180 мВт·см$^{-2}$, что примерно на 29% выше, чем для ячейки с неактивированным воздушным электродом в тех же условиях.

Материалы BCZYFx были использованы не только в качестве электродов, но и как основа мембран. Спеченные трехслойные кислородпроницаемые мембраны были аттестованы методом электрохимического натекания кислорода. Перед электрохимическими измерениями мембрана на основе BCZYF0,7 была аттестована с помощью СЭМ. Как показано на рисунке 12, она представляет собой многослойную структуру с тонким плотным слоем (~150 мкм), контактирующим с пористыми слоями, имеющими пористость ~30% и толщину около 50 мкм. Предложенная конфигурация позволяет достичь требуемой механической прочности мембраны при ее малой толщине.

На рисунке 13а показаны потоки кислорода (JO_2) для мембраны BCZYF0,7 при изменении двух внешних параметров: температуры и парциального давления кислорода со стороны подачи воздуха. Увеличение обоих этих параметров приводит к росту величин JO_2. Так, значения JO_2 достигают 0,13 мл·мин$^{-1}$ см$^{-2}$ при 750 °C и 0,28 мл·мин$^{-1}$ см$^{-2}$ при 850 °C, в условиях наибольшего перепада pO_2 между газами на внешней и внутренней сторонах мембраны ($\Delta pO_2 = \log[p'O_2/p''O_2]$). Амбиполярная проводимость ($\sigma_{амб} = \sigma_{ион}\cdot\sigma_{эл}/(\sigma_{ион}+\sigma_{эл})$, где $\sigma_{ион}$ и $\sigma_{эл}$ – ионная и электронная составляющие общей электропроводности) увеличивается при нагревании из-за термоактивационной природы переноса кислорода, но снижается с ростом ΔpO_2 (рисунок 13б). Последнее связано со снижением электронной проводимости p-типа при переходе к более восстановительным условиям (соответствующем росту ΔpO_2, рисунок 5б).

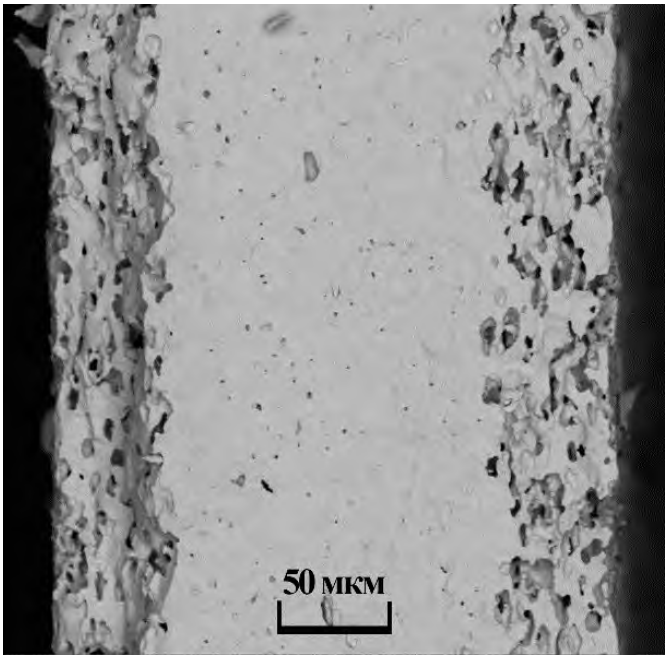


Рисунок 12 – Поперечное сечение слома симметричной мембраны состава $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$

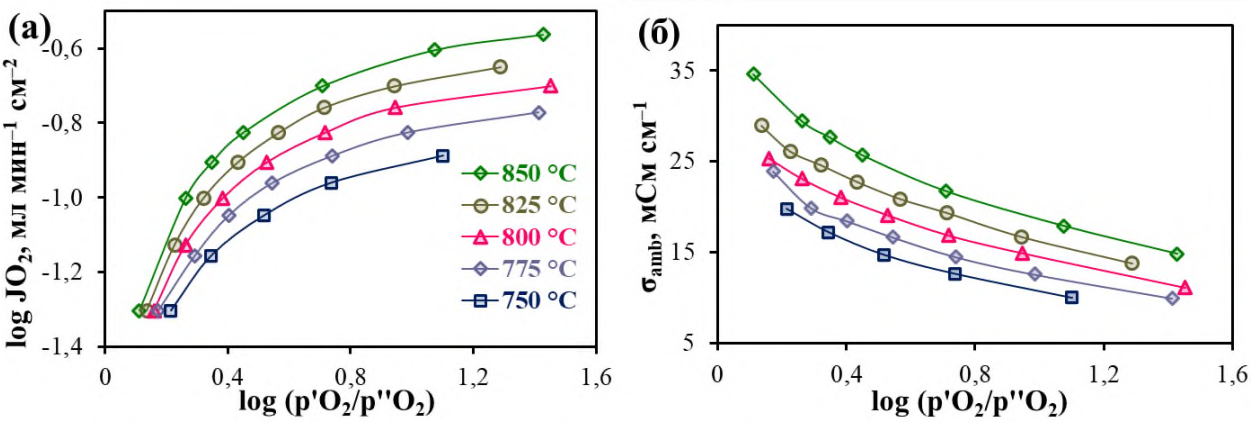


Рисунок 13 – Результаты аттестации мембраны $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ при различных температурах и ΔpO_2: (а) поток кислородпроницаемости и (б) амбиполярная проводимость

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы синтезированы и всесторонне изучены сложные оксиды состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (BCZYFx, x = 0, 0,1, … 0,7). Подробно исследованы их кристаллическая структура и фазовый состав. Изучены термомеханические и транспортные свойства керамических образцов. На основании полученных результатов были выбраны материалы, обладающие приемлемыми термомеханическими и электропроводящими свойствами. Они были использованы для формирования пористых электродов электрохимических ячеек. Для увеличения электрохимической активности воздушных электродов проводили их инфильтрацию спиртовым раствором нитрата празеодима. Материал с наилучшими транспортными свойствами был использован для

изготовления кислородпроницаемой мембраны, которую аттестовали методом электрохимического натекания кислорода. К наиболее важным выводам можно отнести следующие:

1. Получены однофазные материалы состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в интервале концентраций допанта ($0 \le x \le 0,7$; $\Delta x = 0,1$). С ростом величины x происходит изменение симметрии структуры перовскита от ромбической для x = 0 до более стабильной кубической при $x \ge 0,2$, для которой не характерны фазовые переходы при повышенных температурах, что было подтверждено методами высокотемпературного РФА и дилатометрии.

2. Образцы, содержащие небольшое количество железа ($0,2 \le x \le 0,4$), обладают относительно низкими значениями (ТКЛР): 11,8 10^{-6} и 12,1 $10^{-6}K^{-1}$·при x = 0,2 и 0,4 соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к росту значений ТКЛР до 14,3 $10^{-6}K^{-1}$·при x = 0,7 в низкотемпературной области, в которой реализуется термическое расширение материалов, и в высокотемпературной области до 17,8 $10^{-6}K^{-1}$·при x = 0,7, в которой наряду с термическим становится заметным химическое расширение.

3. При допировании $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ железом происходит сначала уменьшение, как ионной (за счет снижения вклада протонного переноса), так и электронной (из-за смены локализации дырочных носителей заряда) составляющих электропроводности. Однако ионная и электронная проводимости затем непрерывно увеличиваются в ряду BCZYF0,4 – BCZYF0,5 – BCZYF0,6 – BCZYF0,7, благодаря формированию бóльшего количества кислородных вакансий, при увеличении концентрации железа, что способствует формированию ионно-электронных проводников. Полученные закономерности хорошо соотносятся с результатами для данного класса соединений, представленными в литературе.

4. Установлено, что с ростом содержания железа поляризационное сопротивление (R_p) снижается с 0,72 Ом·см² для состава BCZYF0,5 до 0,14 Ом·см² для состава BCZYF0,7 при 750 °C в результате увеличения уровня как электронной, так и ионной проводимостей.

5. Продемонстрирована высокая эффективность электрохимической активации пористых электродов путем инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима: величина R_p при 750 °C уменьшилась на 93%, 50% и 27% для составов BCZYF0,5, BCZYF0,6 и BCZYF0,7 соответственно.

6. На основании комплексного анализа полученных данных в качестве оптимального материала воздушного электрода был выбран состав BCZYF0,6. Единичный твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) с таким катодом и электролитом на основе

BCZYYb продемонстрировал максимальную удельную мощность 240 мВт·см$^{-2}$ при 700 °C. Электрохимическая активация воздушного электрода методом инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима позволила повысить это значение на 29%.

7. Материал BZYF0,7 был использован для изготовления тонкой (~150 мкм) трехслойной мембраны, наибольший удельный поток кислорода через которую составил 0,3 мл·мин$^{-1}$·см$^{-2}$ при 850 °C, что соответствует мировым показателям для мембран из материалов того же класса.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kupecki, J. Boosting solid oxide electrolyzer performance by fine tuning the microstructure of electrodes–Preliminary study / J. Kupecki, A. Niemczyk, S. Jagielski, R. Kluczowski, M. Kosiorek, K. Machaj // Int. J. Hydrogen Energy. –2022. –V. 48 (8). –P. 26436–26445.

2. Ang, T.-Z. A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions / T.-Z. Ang, M. Salem, D. Kamarol, H.S. Das, M.A.Nazari, N. Prabaharan // Energy Strategy Rev. –2022. –V. 43. –No. 100939.

3. Guo, X. Energy, exergy and ecology performance prediction of a novel SOFC-AMTEC-TEG power system / X. Guo, Y. Guo, J. Wang, H. Zhang, Z. He, W. Wu, P. Zhao // Appl. Therm. Eng. –2022. –V. 217. –No. 119235.

4. Tahir, N.N.M. A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cells / N.N.M. Tahir, N.A. Baharuddin, A.A. Samat, N. Osman, M.R. Somalu // J. Alloys Compd. –2022. –V. 894. –No. 162458.

5. Yang, Y. A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology / Y. Yang, Y. Zhang, M. Yan // Separ. Purif. Technol. –2022. –V. 298. –No. 121627.

6. Akbar, M. Fast ionic conduction and rectification effect of $NaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_2$-CeO_2 nanoscale heterostructure for LT-SOFC electrolyte application / M. Akbar, G. Qu, W. Yang, J. Gao, M. Yousaf, N. Mushtaq, X. Wang, W. Dong, B. Wang, C. Xia // J. Alloys Compd. –2022. –V. 924. –No. 166565.

7. Perovskite-based nanocomposites as high-performance air electrodes for protonic ceramic cells / Y. Yi, R. Ran, W. Wang, W. Zhou, Z. Shao // Curr. Opin. Green Sustain. Chem. –2022. –V. 38. –No. 100711.

8. Wei, Z. Study on Ce and Y co-doped $BaFeO_{3-\delta}$ cubic perovskite as free-cobalt cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells / Z. Wei, J. Wang, X. Yu, Z. Li, Y. Zhao, J. Chai // Int J Hydrogen Energy – 2021. –V. 46. –P. 23868–78.

9. Pikalova, E. Methods to increase electrochemical activity of lanthanum nickelate-ferrite electrodes for intermediate and low temperature SOFCs / E. Pikalova, N. Bogdanovich, A. Kolchugin, L. Ermakova, A. Khrustov, A. Farlenkov, D. Bronin // Int. J. Hydrogen Energy. – 2021. –V. 46. –P. 35923–35937.

10. Zhang, W. Recent progress in design and fabrication of SOFC cathodes for efficient catalytic oxygen reduction / W. Zhang, Y.H. Hu // Catal. Today. –2022. –V. 409. –P. 71–86.

11. Shang, M. A promising cathode for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells: $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-\delta}$ / M. Shang, J. Tong, R. O'Hayre // RSC Adv. –2013. –V. 3 (36). –P. 15769–15775.

12. Ren, R. Tuning the defects of the triple conducting oxide $BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite toward enhanced cathode activity of protonic ceramic fuel cells / R. Ren, Z. Wang, C. Xu, W. Sun, J. Qiao, D.W. Rooney, K. Sun // J. Mater. Chem. A –2019. –V. 7 (31). –P. 18365–18372.

13. Tarutina, L.R. Doped (Nd,Ba)FeO_3 oxides as potential electrodes for symmetrically designed protonic ceramic electrochemical cells / L.R. Tarutina, J.G. Lyagaeva, A.S. Farlenkov, A.I. Vylkov, G.K. Vdovin, A. A. Murashkina, A.K. Demin, D.A. Medvedev // J. Solid State Electrochem. –2020. –V. 24. –P. 1453–1462.

14. Markov, A.A. Oxygen and electron transport in $Ce_{0,1}Sr_{0,9}FeO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, S.S. Nikitin, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev // Solid State Ionics. –2020. –V. 344. –No. 115131.

15. Lv, H. $BaCo_xFe_{0.7-x}Zr_{0.3}O_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) as cathode materials for proton-based SOFCs / H. Lv, Z. Jin, R. Peng, W. Liu, Z. Gong // Ceram. Int. –2019. –V. 45 (18). –P. 23948–23953.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Kasyanova A.V. Ba(Ce,Zr)O_3-based electrodes for protonic ceramic electrochemical cells: towards highly compatible functionality and triple-conducting behavior / A.V. Kasyanova. L.R. Tarutina, A.O. Rudenko, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev // Russ. Chem. Rev. – 2020. – V. 89, – P. 667. http://dx.doi.org/10.1070/RCR4928

2. Tarutina, L.R. $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ derived from proton-conducting electrolytes: A way of designing chemically compatible cathodes for solid oxide fuel cells / L.R. Tarutina, G.K. Vdovin, J.G. Lyagaeva, D.A. Medvedev // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 831. – P. 154895. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154895

3. Tarutina, L.R. Comprehensive analysis of oxygen transport properties of a $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ - based mixed ionic - electronic conductor / L.R. Tarutina, G.K. Vdovin, J.G.

Lyagaeva, D.A. Medvedev // J. Membr. Sci. – 2021. – V. 624. – P. 119125. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119125

4. Tarutina, L.R. Electrochemical activity of original and infiltrated Fe-doped Ba(Ce,Zr,Y)O_3-based electrodes to be used for protonic ceramic fuel cells / L.R. Tarutina, A.V. Kasyanova, G.N. Starostin, G.K. Vdovin, D.A. Medvedev // Catalysts. – 2022. – V. 12. – No. 1421. https://doi.org/10.3390/catal12111421

5. Tarutina, L.R. Chemical stability aspects of $BaCe_{0.7-x}Fe_xZr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ mixed ionic-electronic conductors as promising electrodes for protonic ceramic fuel cells / L.R. Tarutina, I.A. Starostina, G.K. Vdovin, S. Pershina, E.G. Vovkotrub, A.A. Murashkina // Chimica Techno Acta. –2023. –V. 10(4). –No. 202310414. https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.4.14

Патент:

1. Пат. 2820338C1 РФ Способ электроактивации сложнооксидных воздушных электродов на основе феррита бария / Тарутина Л.Р. [и др.]; патентообладатель ФГБУН ИВТЭ УрО РАН

Тезисы:

1. Тарутина Л.Р. Аспекты химической стабильности смешанных ионно-электронных проводников как перспективных электродов для протонно-керамических топливных элементов / Тарутина Л.Р., Тарутин А.П., Старостина И.А., Вдовин Г.К., Медведев Д.А. // Сборник тезисов докладов XXII Менделеевского съезда «11-й международный Фрумкинский симпозиум по электрохимии». – г. Сочи. –2024. –Т. 4. –С. 214.

2. Тарутина Л.Р. Перспективные электроды для ТОТЭ на основе модифицированного феррита бария: аспекты химической устойчивости / Тарутина Л.Р., Тарутин А.П., Старостина И.А., Старостин Г.Н., Медведев Д.А. // Тезисы докладов второй всероссийской молодежной научной конференции «Водородная энергетика сегодня». – г. Екатеринбург. –2024. – С. 77.

3. Тарутина Л.Р. Улучшение поляризационных характеристик воздушных электродов на основе допированного феррита бария / Тарутина Л.Р., Тарутин А.П., Вдовин Г.К., Старостин Г.Н., Медведев Д.А. // Тезисы докладов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». – г. Екатеринбург. – 2023. – С. 252–255.

4. Тарутина Л.Р. Повышение электрохимической активности катодов ТОТЭ-H^+ путем инфильтрации / Тарутина Л.Р., Касьянова А.В., Звонарева И.А., Старостин Г.Н., Медведев Д.А. // Тезисы докладов первого всероссийского семинара «Электрохимия в

распределенной и атомной энергетике», посвященный 90-летию Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. – пос. Эльбрус. – 2022. – С. 120–124.

5. Тарутина Л.Р. Кислородпроницаемые мембраны на основе $BaFeO_3$, полученные методом совместной прокатки тонких пленок / Тарутина Л.Р, Лягаева Ю.Г., Вдовин Г.К., Медведев Д.А. // Тезисы докладов девятой всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» и шестой школы молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и электролизных элементов». – г. Черноголовка. 2022. – С. 175–176.

6. Тарутина Л.Р. Протонпроводящие материалы на основе Fe-допированных $Ba(Ce,Zr)O_3$ для применения в качестве электродов ТОТЭ / Тарутина Л.Р, Лягаева Ю.Г., Вдовин Г.К., Медведев Д.А. // Тезисы докладов XXXII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – г. Екатеринбург, – 2022. – С. 222.

7. Тарутина Л.Р. Инфильтрация воздушных электродов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$ с целью повышениях их электрохимической активности. / Тарутина Л.Р, Лягаева Ю.Г., Вдовин Г.К., Медведев Д.А. // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Четвертый байкальский материаловедческий форум». – г. Улан Удэ. – 2022. – С. 170–171.

8. Тарутина Л.Р. Допирование переходными элементами как способ улучшения поляризационных характеристик электродных материалов на основе церато-цирконатов бария. / Тарутина Л.Р, Лягаева Ю.Г., Данилов Н.А., Медведев Д.А. // Тезисы докладов XXIX Зимней школы по химии твердого тела. – г. Екатеринбург. – 2020. – С. 67–70.

9. Тарутина Л.Р. Мембраны со смешанной ионно – электронной проводимостью на основе $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. / Тарутина Л.Р, Лягаева Ю.Г., Вдовин Г.К., Медведев Д.А. // Тезисы докладов 13-го симпозиума с международным участием: Термодинамика и материаловедение российско–китайский семинар «Advance Materials and Structures». –г. Новосибирск. – 2020. – С. 112.