МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛӧДЧАН МИНИСТЕРСТВО

«Россияса наукаяс академиялӧн Урал юкӧнса Коми наука шӧрин» туялан удж нуӧдысь федеральнӧй шӧрин
Федеральнӧй канму сьӧмкуд наука учреждение
(ТФШ РНА УрЮ Коми НШ)

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
член-корр. РАН, д.б.н.
_____ С.В. Дёгтева
«09» 10 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе
Тарутиной Лианы Раисовны

на тему: «Смешанные ионно-электронные проводники на основе Fe допированных церато-цирконатов бария», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Актуальность темы исследования

Разработка материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе сложнооксидных протонпроводящих соединений, изучение их строения, химической стабильности, транспортных свойств в зависимости от состава, определение возможности их использования в качестве электролитов, электродов является актуальной и значимой проблемой, задачей современного материаловедения. Исследования и разработки в области создания элементной базы распределённой энергетики на основе твердотельных оксидных систем соответствуют направлениям приоритетного развития науки, технологий и техники «Энергетика, энергосбережение, ядерная энергетика» (№ 8) и критической технологии «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику» (№ 15). Материалы с тройной смешанной проводимостью (электронной, кислород-ионной и протонной) являются наиболее перспективными, благодаря протеканию электрохимических процессов восстановления кислорода на всей поверхности таких электродов. Перспективной стратегией дизайна электродов с тройной проводимостью является замещение переходными элементами катиона B-подрешетки структуры перовскита традиционных протонпроводящих электролитов на основе $Ba(Ce,Zr)O_3$. Близость катионного состава таких электродов с составом протонпроводящих электролитов позволяет улучшить химическую устойчивость и термомеханическую совместимость между ними

Целью диссертационной работы являлся 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, выявление закономерностей изменения функциональных свойств.

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

- синтезированы сложные оксиды со структурой перовскита $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0, 0,1, …, 0,7); исследованы их кристаллическая и дефектная структуры, фазовый состав, кислородная нестехиометрия, микроструктура керамики.
- исследована кислородня нестехиометрия и термическое расширение сложнооксидных $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ материалов.
- исследованы общая и парциальная проводимости $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$) в диапазоне температур 500–900 °С.
- изучена электрохимическая активность электродов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0.5; 0.6; 0.7) с использованием симметричных ячеек с протонпроводящим электролитом $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$.
- выполнена аттестация единичных ячеек ТОТЭ-H^+ с использованием материала с оптимальным количеством допанта в качестве воздушного электрода.
- исследована возможность повышения электрохимической активности воздушных электродов путем их инфильтрации раствором нитрата празеодима.
- выполнено 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.

Объекты исследования

Объектом исследования в настоящей работе явились твердые растворы $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0,7$), для получения новых материалов, перспективных в качестве протонпроводящих электролитов, для твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций заключается в следующем:

- получены однофазные соединения $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ в широком диапазоне концентраций железа $0,1 \le x \le 0,7$. Выявлены взаимосвязи междукатионным составом и физико-химическими характеристиками.
- 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 получить материалы с тройной проводимостью.
- экспериментально выявлены взаимосвязи между кислородной нестехиометрией, валентным состоянием железа в структуре смешанных ионноэлектронных проводников и их электротранспортными и термомеханическими свойствами.

Практическая значимостьь результатов исследования и выводов

- 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.
- Изготовлены новые единичные топливные ячейки с функциональными слоями из церато-цирконатных фаз: Ni – BCZYYb (топливный кермет), BCZYYb(электролит), $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ (кислородный электрод).

- Для снижения поляризационного сопротивления электродов предложено и осуществлено импрегнирование пористых электродов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ электрохимически активными наночастицами PrOx.
- 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.
- Методом совместной прокатки пленок получена мембрана трехслойной конфигурации типа "пористый слой|плотный слой|пористый слой" из одного и того же материала, $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$. Определена кислородная проницаемость трехслойной мембраны $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$

Достоверность и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечены использованием современных методов исследования, применением сертифицированного оборудования, апробированных методов аттестации и воспроизводимостью экспериментальных данных.

Апробация

По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей в рецензируемых научных журналах и журналах рекомендованных ВАК. Результаты, полученные в рамках выполнения научно-квалификационной работы, были представлены и обсуждены на 12 всероссийских конференциях с международным участием с публикацией тезисов.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 148 страницах, список литературы включает 298 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, методология и методы исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности результатов и личного вклада соискателя, представлены сведения об апробации результатов работы и публикаций соискателя по теме диссертации. В **первой главе** представлен обзор и анализ научной литературы, посвященный использованию твердооксидных смешанных ионно-электронных проводников для различных электрохимических приложений; сравнению твердооксидных топливных элементов на основе кислородионных и протонных электролитных мембран, описанию принципа работы кислородпроницаемых мембран. Рассмотрено современное состояние дизайна материалов с тройной проводимостью для электрохимических приложений. **Вторая глава** посвящена описанию методик синтеза и экспериментальных исследований В ней подробно описаны технологии получения материалов (пленок, подложек, электродов) и изготовления электрохимических ячеек, а также методы аттестации и исследования функциональных свойств материалов и электрохимических ячеек, технологии получения протонпроводящих электролитов, электрохимической активации электродов. **Третья глава** посвящена исследованию физико-химических свойств железодопированных церато-цирконатов бария, функциональных свойств протонпроводящих электролитов состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xDy_{0.2}O_{3-\delta}$ (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6) с помощью разных методов (РФА, РСА, ТГА, СЭМ, дилатометрии). **Глава 4** посвящена исследованию транспортных свойств керамических образцов состава $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ и поляризационных характеристик пористых электродов на основе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ с высокой концентрацией железа. **Глава 5** посвящена исследованию единичных ячеек ТОТЭ-H^+ и кислородпроницаемых мембран методами импедансной спектроскопии и вольтамперометрии, изучению влияния электрохимической активации наночастицами оксида празеодима на характеристики изготовленных электрохимических устройств. В **заключении** представлены обобщенные результаты диссертационной работы и наиболее важные выводы. Научные положения и

выводы диссертационной работы соответствуют основным экспериментальным результатам диссертационной работы, достоверны и обоснованы.

Тема диссертации, её цели и решенные задачи соответствуют заявленной научной специальности 1.4.6. Электрохимия. **Результаты**, полученные в ходе диссертационной работы, **удовлетворяют необходимым критериям** воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений. В целом материал работы изложен ясно, логично и убедительно, ощущается внутреннее единство исследования и корректность в подходе и обеспечении условий эксперимента, обсуждении полученных результатов и выводах. Заключение по работе соответствует результатам и отражает значимые выводы. По совокупности приведенных в диссертации результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные задачи решены и **поставленная в работе цель достигнута**. **Содержание автореферата** в полной мере соответствует содержанию **диссертационной** работы, её идеям и выводам. Содержание опубликованных работ соответствует содержанию диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Какую методику синтеза образцов допированных железом церато-цирконатов бария и технологию получения спеченных образцов использовали? Какое прессование проводили: горячее или холодное? На промежуточных стадиях синтеза проводили ли контроль состава и микроструктуры образцов?
2. Согласно приведенным результатам исследования, в синтезированных образцах образуется Fe^{4+}. Какими методами в работе доказывали присутствие Fe^{4+}? Поскольку в составе фазы присутствует церий с переменной валентностью, для доказательства указанного состояния окисления атомов железа требуется дополнительное подтверждение прямыми физическими методами.
3. В чем состоит потенциальное практическое применение полученных новых материалов. В чем преимущество полученных материалов по сравнению с существующими аналогами?
4. Какие процессы, протекают при электрохимической активации воздушных электродов после пропитки их спиртовым раствором нитрата празеодима до и после прокаливания. Наблюдается неравномерное распределение железа и празеодима при инфильтрации раствором нитрата празеодима электрода с Fe x=0.6, который чувствителен к изменению поляризационного сопротивления. Позволит ли повышение однородности и равномерности распределения железа и празеодима (например, на уровне получения твердого раствора) улучшить свойства электрода и характеристики ячейки?
5. В чем состоит причина смещения годографов в отрицательную область?
6. Зависят ли электрофизические свойства электрода от приготовления его в виде керамики или пленки.
7. При анализе спектров комбинационного рассеяния железосодержащих церато-цирконатов бария недостаточно определенно сделан вывод о воздействии атмосферы и концентрации железа.
8. В работе недостаточно освещен вопрос об обратимости фазовых превращений железосодержащих соединений при изменении температуры.

Все замечания не затрагивают принципиальные положения диссертационной работы, носят дискуссионный характер, не умаляют научной ценности и не влияют на общую положительную оценку.

Полученные результаты могут представлять интерес для научных коллективов Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН

(г. Черноголовка) и МГУ им. М.В. Ломоносова. Кроме того, результаты работы могут быть полезны специалистам НПО «Центротех» (г. Новоуральск), ООО «Химэнерго» (г. Екатеринбург) и ОАО «ОНПП Технология» (г. Обнинск).

Заключение

Диссертационная работа Тарутиной Л.Р. является законченным научным исследованием, посвященным актуальной проблеме научного обоснования разработки протонпроводящих электролитических материалов для твердооксидных топливных элементов, кислородпроницаемых мембран, изучению химической стабильности и оптимизации электрохимических свойств исходных сложнооксидных соединений. Автором представлены научно обоснованные технологические разработки новых единичных ячеек твердооксидного топливного элемента и кислородпроницаемых мембран с использованием изученных протонпроводящих материалов в качестве электролитов электродов. По актуальности разрабатываемой темы, поставленных и решенных задач, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает всем предъявляемым ВАК требованиям и соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор Тарутина Лиана Раисовна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв на диссертационную работу Тарутиной Л.Р. обсужден и был одобрен на заседании семинара Отдела химии и физики материалов Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол № 4 от 7.10.2025) присутствовали 22 человека (7 докторов наук, 10 кандидатов наук, 18 относятся к категории научного персонала).

Отзыв составлен Пийр Ириной Вадимовной, доктором химических наук (специальность 02.00.21 – «Химия твердого тела»), доцентом, главным научным сотрудником лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и Рябковым Юрием Ивановичем, доктором химических наук (специальность 02.00.04 – «Физическая химия»), доцентом, заведующим Отделом химии и физики материалов Института химии – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48;
тел: (8212) 21-99-21; e-mail:piyr-iv@chemi.komisc.ru

И.В. Пийр

167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48;
тел: (8212) 21-99-21; e-mail: ryab23@mail.ru

Ю.И. Рябков

9.10.2025

Подпись И.В. Пийр заверяю ученый секретарь Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.х.н. И.В. Клочкова

Подпись Ю.И. Рябкова заверяю ученый секретарь Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, к.х.н. И.В. Клочкова

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Почтовый адрес: 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ГСП-2, ул. Коммунистическая, д. 24

Телефон: (8212) 24-53-78

Официальный сайт: www.komisc.ru

E-mail: info@frc.komisc.ru