ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА **24.1.045.01** НА БАЗЕ **ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН**, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от **26 ноября 2025 г.**

о присуждении ***Тарутиной Лиане Раисовне***,

гражданину Российской Федерации,

ученой степени кандидата **химических** наук

Диссертация «Смешанные ионно-электронные проводники на основе Fe-допированных церато-цирконатов бария» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите **23 сентября 2025 г., протокол № 13**, диссертационным советом 24.1.045.01, созданным на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Тарутина Лиана Раисовна, 15 марта 1995 года рождения, в 2019 г. окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; в 2024 г. окончила аспирантуру ИВТЭ УрО РАН; работает **младшим научным сотрудником** лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

**Научный руководитель** – доктор химических наук ***Медведев Дмитрий Андреевич***, заведующий лабораторией электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах ИВТЭ УрО РАН.

**Официальные оппоненты:**

***Садыков Владислав Александрович***, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела гетерогенного катализа ФГБУН Института катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,

***Меркулов Олег Владимирович***, кандидат химических наук, заведующий лабораторией селективно проницаемой керамики и инжиниринга ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН, **дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар, в своём положительном отзыве, подписанном Пийр Ириной Вадимовной, доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, указала, что диссертация Л.Р. Тарутиной посвящена решению актуальной проблемы научного обоснования разработки протонпроводящих электролитических материалов для твердооксидных топливных элементов и кислородпроницаемых мембран, изучению химической стабильности и оптимизации электрохимических свойств сложнооксидных соединений.

Соискатель имеет 43 опубликованные работы, по теме диссертации – **15**, в том числе **5 статей** в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, 9 публикаций в материалах конференций, **1 патент** (вклад соискателя в каждой публикации составляет не менее 40%).

Наиболее значимые научные работы:

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. 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

3. 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

**Положительные отзывы на автореферат прислали:**

1. Доктор химических наук ***Патракеев Михаил Валентинович***, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур ФГБУН Института

физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Москва. Сделаны вопросы и замечания:

- В какой мере мощность единичной ячейки ТОТЭ-$H^+$ (рис. 9) обеспечена протонной проводимостью электролита? Как меняется соотношение вкладов кислородной и протонной проводимостей с температурой?
- Не указано парциальное давление кислорода ни на одной из сторон мембран.
- Как подтверждены причины изменений проводимости при допировании железом?
- Почему после электрохимической активации катода пиковая мощность единичной ячейки изменилась мало, хотя поляризационное сопротивление уменьшилось?
- Встречаются некорректные выражения.

2. Кандидат химических наук ***Лысков Николай Викторович***, ведущий научный сотрудник Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка:

- Каковы состав и пористость никель-керметного слоя в единичной ячейке ТОТЭ?
- Применяли ли изостатическое прессование после прокатки многослойной керамики?
- Какое содержание наночастиц $PrO_x$ было в составе активированных электродов?

3. Кандидат химических наук ***Филонова Елена Александровна***, доцент кафедры физической и неорганической химии, ведущий научный сотрудник научной лаборатории астрохимических исследований Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург:

- Влияет ли содержание железа на плотность и пористость образцов?
- Оценивалось ли влияние размера зерен керамики на её механические свойства?
- Возможны ли термические напряжения при контакте электрода с электролитами?

4. Кандидат химических наук ***Бабушкина Лариса Марковна***, доцент кафедры общей химии, Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург:

- Нет обоснования выбора катионного состава протонпроводящего электролита.

• Соответствует ли катионный состав слоев ячейки ТОТЭ заявленному (рис. 8)?

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается тем, что доктор химических наук Садыков В.А. является признанным авторитетом в области химии твердого тела, водородной энергетики и разработки функциональных материалов; кандидат химических наук Меркулов О.В. – специалист в области исследования свойств перспективных электродных материалов для электрохимических устройств. В лаборатории керамического материаловедения ФИЦ «Коми научный центр УрО РАН» проводятся исследования, направленные на создание научных основ синтеза и оптимизации функциональных свойств новых керамических сложнооксидных материалов.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*разработан* способ формирования сложнооксидных материалов с тройной проводимостью посредством допирования матричной фазы $BaCe_{0,7}Zr_{0,2}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ железом в больших (до x=0,7) концентрациях, что позволяет достигнуть высокого ионно-электронного транспорта при сохранении протонной проводимости, характерной для исходного церато-цирконата бария;

*предложено* для увеличения электрохимической активности пористых воздушных электродов на основе Fe-допированных церато-цирконатов бария использовать их импрегнирование наночастицами $PrO_x$, которое приводит к значительному (до 93%) уменьшению поляризационного сопротивления;

*доказано* экспериментально наличие взаимосвязи между кислородной нестехиометрией, валентным состоянием железа в структуре смешанных ионно-электронных проводников и их электротранспортными и термомеханическими свойствами.

**Теоретическая значимость исследования:**

*доказано,* что при увеличении содержания железа в системе $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ происходит сначала уменьшение как ионной (за счет снижения вклада протонного переноса), так и электронной (из-за смены локализации дырочных носителей заряда) составляющих электропроводности, которые затем

непрерывно увеличиваются в интервале x от 0,4 до 0,7, благодаря образованию бóльшего количества кислородных вакансий;

*применительно к проблематике диссертации результативно использован* комплекс современных методов аттестации и исследования материалов и электрохимических ячеек: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, высокотемпературный рентгенофазовый анализ, дилатометрия, термогравиметрия, измерение электропроводности на постоянном токе, электрохимическая импедансная спектроскопия, вольтамперометрия, метод электрохимического натекания кислорода;

*изложены* закономерности изменения фазового состава, кристаллической структуры, микроструктуры, кислородной нестехиометрии, химической устойчивости, термического расширения, электропроводности и поляризационного сопротивления материалов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ при варьировании концентрации железа в интервале $0 \le x \le 0,7$;

*изучено* влияние внешних факторов (температуры, состава газовой атмосферы и парциального давления кислорода) на электропроводность синтезированных сложных оксидов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*разработан* способ электроактивации сложнооксидных воздушных электродов на основе феррита бария путем их инфильтрации спиртовым раствором нитрата празеодима;

*создан* единичный твердооксидный топливный элемент с воздушным электродом состава $BaCe_{0,1}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,6}O_{3-\delta}$ и электролитом на основе $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,1}Yb_{0,1}O_{3-\delta}$, максимальная удельная мощность которого порядка 250 мВт·см$^{-2}$ при 700 °C находится на уровне мировых аналогов;

*даны рекомендации* по использованию материала $BaZr_{0,2}Y_{0,1}Fe_{0,7}O_{3-\delta}$ для изготовления кислородпроницаемых мембран оригинальной трехслойной конфигурации толщиной около 150 мкм, наибольший удельный поток кислорода

через которые составляет 0,3 мл·мин$^{-1}$·см$^{-2}$ при 850 °С, что соответствует мировым показателям для мембран из материалов того же класса.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на сертифицированном и аттестованном оборудовании (рентгеновские дифрактометры Rigaku D/MAX-2200VL/PC и Ultima IV, электронный микроскоп TESCAN VEGA, дилатометр NETZSCH DIL 402 PC, термогравиметр NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, регулятор Zirconia-318, потенциостат-гальваностат Amel 2550, анализатор частотного спектра импеданса FRA 520, вольтметр на базе ADAM-4019+);

*использованы* современные методики обработки полученных экспериментальных данных (Fullprof – уточнение дифрактограмм методом Ритвельда, ImageJ – оценка структурных параметров керамики и функциональных компонентов электрохимических ячеек, программа ZView – обработка спектров импеданса);

*установлены* согласованность экспериментальных результатов, полученных с использованием различных методов исследования, а также их соответствие принятым теоретическим закономерностям.

**Личный вклад соискателя.** Анализ литературы, синтез и физико-химическая аттестация материалов, интерпретация результатов, изготовление электрохимических ячеек и их аттестация, обработка, оформление результатов были выполнены лично диссертантом. Анализ и обсуждение полученных данных при подготовке публикаций выполнены при непосредственном участии диссертанта.

В соответствии с паспортом специальности «**1.4.6. Электрохимия**» работа направлена на изучение транспортных свойств твердых ион-проводящих систем $BaCe_{0.7-x}Zr_{0.2}Y_{0.1}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0,7$) и исследование твердооксидных топливных элементов на их основе.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы для применения в Институте физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН (г. Москва), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск); ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка); Челябинском государственном университете; ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,

МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва); Санкт-Петербургском государственном университете; ИВТЭ УрО РАН, Институте химии твердого тела УрО РАН и УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург).

**В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания** о необходимости дальнейшего изучения стабильности допированных железом цератоцирконатов бария в различных атмосферах, механизмов проводимости в зависимости от состава этих материалов, механизма электроактивации катодов, а также определения погрешностей измерения электропроводности. Соискатель Тарутина Л.Р. ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы и согласилась с высказанными замечаниями.

Диссертация Тарутиной Л.Р. представляет научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития электрохимии твердооксидных топливных элементов задача: установлены закономерности изменения физико-химических свойств сложных оксидов $BaCe_{0,7-x}Zr_{0,2}Y_{0,1}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0,7$) в зависимости от концентрации железа, а также закономерности влияния внешних факторов на их электропроводность, что позволяет целенаправленно синтезировать материалы с заданными функциональными свойствами.

**На заседании 26 ноября 2025 г. диссертационный совет принял решение:** присудить Тарутиной Л.Р. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

При проведении тайного **голосования** диссертационный совет в количестве **17** человек, из них **6** докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: **16** за, **0** против, **1** недействительных бюллетеней.

Председатель диссертационного совета
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук Кулик Нина Павловна

27.11.2025