



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Фонд поддержки научной, научно-технической и инновационной деятельности «Энергия без границ»

Российский фонд фундаментальных исследований

Грант Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых № 14.В25.31.0018

### ТРЕТЬЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ И СБОРНИК ТЕЗИСОВ



#### ПРОГРАММА ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» 29 июня – 3 июля 2015 года

«ТОП	ЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»
	<u>28 июня 2015 года, воскресенье</u>
1,000 1000	Регистрация участников Конференции
16	Холл ИФТТРАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2

г

### «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» <u>29 июня 2015 года, понедельник</u>

$8^{\underline{30}} - 9^{\underline{50}}$	Регистрация участников Конференции КОФЕ-БРЕЙК
$9^{50} - 10^{00}$	Открытие конференции
	Вступительное слово лиректора ИФТТ РАН.
	члкорп. РАН В.В.Квелера
	СП Филиппов
	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических
$\frac{\text{Mo-01}}{10^{\underline{00}} - 10^{\underline{30}}}$	исследований Российской академии наук (ИНЭИ РАН), г. Москва, 117186, ул. Нагорная,
	д. 31, к.2
	Электрохимические технологии как основа нового технологического
	уклада в энергетике.
	<u>С.М. Доросев,</u> А.Ф. Емельянов
	ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина» 456770, г. Снежинск
NA 02	Челябинской обл., ул. Васильева, 13
Mo-02 $10^{30}$ $10^{55}$	Источник тока на основе энергетической установки с
10 - 10	электрохимическим генератором на твердооксидных топливных
	элементах для электроснабжения объектов магистральных
	газопроводов
	<u>С.А.Живулько,</u> А.Р.Урусов
	Филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и
Mo 03	технологии» ФГУП «Крыловский государственный научный центр», 196128, Санкт-
$10^{55} - 11^{20}$	Петербург, ул. Благодатная, д. б
10 11	Блочно-комплектная автономная стационарная энергоустановка на
	базе топливных элементов с протонообменной мембраной для нужд
	инфраструктуры газового комплекса
	С.И. Бредихин
Mo-04	ИФ11 РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, о.2 Т
1111-	і вердооксидные топливные элементы планарнои конструкции и
	энергоустановки на их основе.
$M_{\odot}$ 05	институт катализа им. 1.К.Ворескова СО РАН, 050090, повосиоирск, пр. Акаоемика Паерентьеед. д 5
$11^{\frac{45}{45}} - 12^{\frac{10}{10}}$	ливрентвеви, 0.5 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет. 630090. Новосибирск. ул.Пирогова. д.2
11 12	Получение реформата из углеволородов, спиртов и эфиров: на пути к
	мультитопливному процессору
	Л.С. Руделев. М.В. Нечаев
	ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Москва, Онежская vл., д. 8
Mo-06	Практическое применение процесса паровоздушной конверсии
$12^{} - 12^{}$	природного газа в энергоустановках малой мощности на основе
	топливных элементов.
1230 1400	
$12^{22} - 14^{22}$	ОБЕД
	<u>Олег Евгеньевич Перцовский,</u>
Mo-07	Операционный директор Кластера энергоэффективных технологий Фонда "Сколково"
$14^{\underline{00}} - 14^{\underline{25}}$	"Возможности Фонда "Сколково" по поддержке инновационных
	проектов. Успешные примеры в области электрохимии"
	<u>М.В.Патракеев</u> , А.А. Марков, О.В. Меркулов, О.Н. Леонидова,
Mo 09	И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников
$14^{25} - 14^{50}$	ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91
14 - 14	Корректировка функциональных характеристик кислородных
	мембран для парциального окисления метана.

Mo-09 14 <sup><u>50</u></sup> – 15 <u><sup>10</sup></u>	<u>В.А. Колотыгин<sup>1</sup></u> , Е.В. Ципис <sup>1,2</sup> , М.В. Патракеев <sup>3</sup> , В.В. Хартон <sup>1,4</sup> <sup>1</sup> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 <sup>2</sup> Центр технологии механики и автоматизации, Университет Авейро, 3810-193, Португалия <sup>3</sup> ИХТТ УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91 <sup>4</sup> Факультет материалов и инжиниринга керамики, Университет Авейро, 3810-193, Португалия Смешанная проводимость и стабильность перовскитоподобных (La <sub>0.5</sub> A <sub>0.5</sub> ) <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub> , La <sub>0.5</sub> A <sub>0.5</sub> Fe <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub> и La <sub>0.5</sub> A <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub> (A = Ca, Sr, Ba)
Mo-10 15 <sup><u>10 – 15<sup><u>30</u></sup></u></sup>	<u>Л.М. Колчина<sup>1</sup></u> , Н.В. Лысков <sup>2</sup> , Г.Н. Мазо <sup>1</sup> <sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3 <sup>2</sup> ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, ул. Акад. Семенова, д.1 Модифицирование катодных материалов для ТОТЭ на основе Ln <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (Ln=La, Pr)
$15^{\underline{30}} - 16^{\underline{00}}$	КОФЕ-БРЕЙК
Mo-11 16 <sup>00</sup> – 16 <sup>20</sup>	В.А. Садыков <sup>1,2</sup> , <u>Н.Ф. Еремеев<sup>1</sup></u> , Д.Г. Аманбаева <sup>1,3</sup> , Ю.Е. Фёдорова <sup>1,4</sup> , Е.М. Садовская <sup>1</sup> , В.С. Музыкантов <sup>1</sup> , А.С. Бобин <sup>1,2</sup> , В.В. Пелипенко <sup>1,3</sup> , Т.А. <sup>°</sup> Кригер <sup>1</sup> , А.В. Ищенко <sup>1,2</sup> <sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул.Пирогова, д.2 <sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, пр.К.Маркса, д.20 <sup>4</sup> Новосибирский государственный педагогический университет, 630126, Новосибирск, ул. Вилюйская, д.28 Допированные самарием никелаты-кобальтиты празеодима и нанокомпозиты на их основе
Mo-12 16 <sup>20</sup> - 16 <sup>45</sup>	<u>А.В. Кулебякин<sup>1</sup></u> , С.В. Серяков <sup>2</sup> , М.А. Борик <sup>1</sup> , С.И. Бредихин <sup>3</sup> , И.Е. <sup>о</sup> Курицына <sup>3</sup> , Е.Е. Ломонова <sup>1</sup> , Ф.О. Милович <sup>2</sup> , В.А. Мызина <sup>1</sup> , <i>H.Ю</i> <sup>o</sup> . Табачкова <sup>2</sup> . <sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва <sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва <sup>3</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка <b>Структура и свойства кристаллов твердых электролитов на основе</b> <b>ZrO<sub>2</sub>, стабилизированных Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
$\frac{\text{Mo-13}}{16^{45} - 17^{05}}$	А.Ш. Халиуллина <sup>1</sup> , <u>В.М. Куимов<sup>2</sup></u> , А.С. Фарленков <sup>2</sup> , С.В. Плаксин <sup>2</sup> , Л.А. Дунюшкина <sup>2</sup> <sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19 <sup>2</sup> ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20 Осаждение и электропроводность плёнок электролита CaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> на пористых композитных электродах CaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> / SrTi <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>
$\frac{\text{Mo-14}}{17^{\underline{05}} - 17^{\underline{25}}}$	<u>М.А. Конопелько</u> , С.И. Вечерский, М.А. Звездкин, И.В. Звездкина, <b>Н.Н. Баталов</b> ИВТЭ УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20 Электродные материалы для топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом
$17^{\underline{25}} - 19^{\underline{00}}$	WELCOME RECEPTION

	«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»
	<u> 30 июня 2015 года, вторник</u>
$8^{30} - 8^{55}$	КОФЕ-БРЕЙК
Tue-01 9 <sup>00</sup> – 9 <sup>30</sup>	<u>Д.Г. Кондратьев</u> <sup>1</sup> , А.В. Фофанов <sup>1</sup> , Ю.П. Зайков <sup>2</sup> , А.К. Дёмин <sup>2</sup> , <i>С.В. °Никифоров</i> <sup>3</sup> <sup>1</sup> ООО «Завод электрохимических преобразователей», 624130, г. Новоуральск Свердловской области, ул. Дзержинского, д.2. <sup>2</sup> ИВТЭ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 <sup>3</sup> Группа компаний «Драгоценные Металлы Урала», 620014, г Екатеринбург, ул. 8 Марта, 37 Автономный источник тока на основе твердооксидных топливных Элементов
Tue-02 9 <sup>30</sup> – 9 <sup>55</sup>	<u>Д.А. Лялин<sup>1</sup></u> , Д.С. Руделев <sup>1</sup> , В.М. Большанин <sup>2</sup> , А.С. Маслов <sup>2</sup> <sup>1</sup> ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Москва, Онежская ул., д. 8 <sup>2</sup> ООО «Газпром трансгаз Томск», 634029, Томск, пр. Фрунзе, д. 9 Сравнительный анализ энергоустановок малой мощности на основе твердополимерных и твердооксидных топливных элементов, работающих на природном газе.
Tue-03 9 <sup>55</sup> – 10 <sup>15</sup>	<u>Ю.С. Федотов,</u> Д.Б. Смирнов, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2 Моделирование распределения токов и температур в батарее планарных ТОТЭ с помощью представления эффективной среды и метода конечных элементов
Tue-04 10 <sup><u>15</u> – 10<sup><u>40</u></sup></sup>	<u>Ковалевский В.П.</u> , Брызгалов А.Д., Воробьев П.А., Макаров М.А. ФГУП «Крыловский государственный научный центр», филиал «ЦНИИ СЭТ» 196128, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, 6 Связь параметров планарных ТОТЭ и параметров цикла энергетических установок на их основе
$10^{40} - 11^{15}$	КОФЕ-БРЕЙК
Tue-05 11 <sup>15</sup> – 11 <sup>40</sup>	<u>А.П. Немудрый</u> ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18 Разработка микротрубчатых ТОТЭ: модификация электродных материалов, новые методы и подходы для их исследования
Tue-06 $11^{40} - 12^{05}$	<b>Д.С. Анищук, <u>А.В. Кардаполов</u></b> АО «Чепецкий механический завод», 427622 г Глазов, ул. Белова, 7 <b>Перспективные керамические материалы</b>
Tue-07 12 <sup><u>05</u> – 12<sup><u>30</u></sup></sup>	<u>К.С. Ларин<sup>1</sup>,</u> Д.А. Лялин <sup>1</sup> , Д.С. Руделев <sup>1</sup> , А.А. Мацкевич <sup>2</sup> <sup>1</sup> ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Москва, Онежская ул., д. 8 <sup>2</sup> ООО «Газпром трансгаз Томск», 634029, Томск, пр. Фрунзе, д. 9 Результаты экспериментальной отработки энергоустановки малой мощности на основе ТОТЭ
$12^{\underline{30}} - 14^{\underline{00}}$	ОБЕД
Tue-08 14 <sup><u>00</u> – 14<sup><u>20</u></sup></sup>	О.В. Тиунова <sup>1</sup> , <u>Ю.К. Непочатов<sup>2</sup></u> , С.И. Бредихин <sup>3</sup> <sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 3 <sup>2</sup> 3AO «НЭВЗ-Керамикс», 630049, Новосибирск, Красный пр., 220, корп. 1 <sup>3</sup> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2 Получение пластин твердого электролита на основе диоксида циркония размером 100х100мм и толщиной менее 200 мкм

	<u>А.Н Ковальчук</u> . <sup>1</sup> , А.А. Соловьев <sup>1</sup> , И.В. Ионов <sup>2</sup> , А.В. Шипилова
	',Д.Н Терентьев'
<b>Tue-09</b>	Национальныи исслеоовательскии 1омскии политехническии университет, 634030, Томск пр Ленина 30
$14^{20} - 14^{40}$	<sup>2</sup> ИСЭ СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3
	Исследование характеристик YSZ/CGO электролита,
	формируемого методом магнетронного распыления
<b>T</b> 10	<u>И.Н. Бурмистров,</u> Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин
$14^{\underline{40}} - 15^{\underline{00}}$	ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2 Исторически славите с должно с должно с долго ТОТО историон
	изготовление меморанно-электродных олоков тот э методом
	И.Н. Бурмистров, Л.А. Агарков, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон.
T 11	С.И. Бредихин
1 ue - 11 1500   1520	142432, ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2
1515-	Оптимизация характеристик композиционных анодов ТОТЭ:
	применение наноразмерного оксида никеля
$15^{\underline{20}} - 16^{\underline{00}}$	КОФЕ-БРЕЙК
	<u>М.П. Попов<sup>1</sup>,</u> С.Ф. Бычков <sup>1</sup> , А.П. Немудрый <sup>1,2</sup>
T 10	<sup>1</sup> ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д.18
1  ue- 12 $16\frac{00}{1620}$	новосиоирскии национальный Исслеоовательский Госуоарственный университет (НГУ), 630090, г Новосибирск, Новосибирская обл. ул. Пирогова д 2
10 - 10	Модификация катодного материала BSCF путем частичного
	допирования вольфрамом
	<u>А.В. Спирин</u> , А.В. Никонов, А.С. Липилин, В.Р. Хрустов, Е.Д. Ким
Tue-13	ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106
$10^{} - 10^{}$	Блияние структурных параметров компонентов кермета Ni-ScSZ на уарактеристики апода ТОТ'Э на его основе
	Л.С. Яновский <sup>1</sup> . А.В. Байков <sup>1</sup> . Марков <sup>1</sup> А.А., Н.И. Варламова <sup>1</sup> . И.М.
	Попов <sup>1</sup> , М.В. Цодиков <sup>2</sup> , А.С. Федотов <sup>2</sup> , Д.О. Антонов <sup>2</sup> , В.И. Уваров <sup>3</sup>
	<sup>1</sup> – ФГУП «ЦИАМ им. П.И.Баранова», 111116, Авиамоторная ул., д. 2, корпус 21,
Tue-14	Mockва <sup>2</sup> ФГБVH «Институт нафтахиминаского синтага им A.B. Топинага РАН» 110001
$16^{40} - 17^{00}$	— ФГДУП «Пнетитут нефтехимического сиптеза им. А.В. Топчиева ГАП», 119991, Ленинский пр., 29, Москва
	<sup>3</sup> – ИСМАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8,
	Автономная энергоустановка на базе твердооксидных топливных
	Элементов
	Α Ε Πρατουπορ Ε Η Οραμιμα Α Η Ημαριμορ Ε Ρ Κουρορ
Tue-15	<b>А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24</b>
Tue-15 17 <sup><u>00</u> – 17<sup><u>20</u></sup></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ
Tue-15 17 <sup><u>00</u> – 17<sup><u>20</u></sup></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей
$Tue-15 \\ 17^{\underline{00}} - 17^{\underline{20}} \\ 17^{\underline{20}} - 19^{\underline{00}}$	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей СТЕНЛОВАЯ СЕССИЯ
$Tue-15 \\ 17^{\underline{00}} - 17^{\underline{20}} \\ 17^{\underline{20}} - 19^{\underline{00}}$	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i>
$Tue-15 \\ 17^{\underline{00}} - 17^{\underline{20}} \\ 17^{\underline{20}} - 19^{\underline{00}} \\$	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> <i>НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24</i> Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u>
$\frac{\text{Tue-15}}{17^{\underline{00}}-17^{\underline{20}}}$ $17^{\underline{20}}-19^{\underline{00}}$	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> <i>НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24</i> Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск,
Tue-151700 - 17201720 - 1900	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> <i>НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24</i> Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Б.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, <i>Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18</i> <sup>2</sup> Новосибирский государствециный университет 630090, г.Новосибирск
Тие-15 17 <sup><u>00</u></sup> – 17 <sup><u>20</u></sup> 17 <u><sup>20</sup></u> – 19 <u><sup>00</sup></u> П-01	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> HTTУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Б.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2
Тие-15 17 <sup><u>00</u></sup> – 17 <sup><u>20</u></sup> 17 <sup><u>20 – 19<sup><u>00</u></sup> П-01</u></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> HГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на
Тие-15 17 <sup><u>00</u></sup> – 17 <sup><u>20</u></sup> 17 <sup><u>20 – 19<sup><u>00</u></sup> П-01</u></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> HГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов
Тие-15 17 <sup><u>00</u></sup> – 17 <sup><u>20</u></sup> 17 <sup><u>20 – 19<sup><u>00</u></sup> П-01</u></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> HГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН , 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов
Тие-15 17 <sup><u>00</u></sup> – 17 <sup><u>20</u></sup> 17 <sup><u>20 – 19<sup><u>00</u></sup> П-01</u></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> HГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</u> <u>В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН , 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов <u>С.А. Беляков, С.Н. Шкерин</u> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН , 620219, Екатеринбург, ул.Академическая. д.20
Тие-15 17 <sup><u>00</u></sup> – 17 <sup><u>20</u></sup> 17 <sup><u>20 – 19<sup><u>00</u></sup> П-01 П-02</u></sup>	А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, <u>Е.В. Крюков</u> HTTV им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей <i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i> <u>Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов <u>С.А. Беляков, С.Н. Шкерин</u> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Синтез CaV <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> и его химическая устойчивость в контакте с

	СФ Бычков <sup>1</sup> МП Попов <sup>1</sup> АП Немулрый <sup>1,2</sup>
	2.4.4.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.6.
	новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18
П-03	<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск,
	Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2
	Метод релаксации р $O_2$ в проточном реакторе для исследования
	кислородного обмена оксидов с газовой фазой
	К.С. Еремина, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова
	Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
П-04	620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19
	Кислородно-ионные проводники на основе молибдатов висмута
	$Bi_{13}Mo_{5-x}Me_xO_{34\pm\delta}$ (Me-V, Zr, Ta, P): синтез, строение, свойства.
	V.V. Kharton <sup>1,2</sup> , M.V. Patrakeev <sup>3</sup> , E.V. Tsipis <sup>1,2,4</sup> , M. Avdeev <sup>5</sup> , E.N.
	Naumovich <sup>2</sup> , P.V. Anikina <sup>3</sup> , J.C. Waerenborgh <sup>4</sup>
	<sup>1</sup> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2
	<sup>2</sup> Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
<b>H</b> 05	<sup>3</sup> Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, 91 Pervomayskaya Str., 620990
11-05	Ekaterinburg, Russia
	UCQR, ISI/IIN, Universidade Tecnica de Lisboa, CFMC-UL, Estrada Nacional 10, 2080- 053 Sacavám Portugal
	<sup>5</sup> Bragg Institute Australian Nuclear Science and Technology Organization PMB 1 Menai
	NSW 2234, Australia
	Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity, and
	anodic behavior of Mo-substituted $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$
	В.К. Гильдерман, Б. Д. Антонов.
	Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург,
П-06	ул. С. Ковалевской, 22
	Электрофизические свойства катодных материалов
	$(Ln_{1-x}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_4 \pm \delta(Ln=La;Pr,X=0,0;0,05;0,1;0,5;0,9;0,95;1).$
	.А.Колотыгин <sup>1</sup> , <u>А.И. Иванов<sup>1</sup>,</u> С.И. Бредихин <sup>1</sup> , В.В.Хартон <sup>1,2</sup>
	1ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2
	<sup>2</sup> Факультет материалов и инжиниринга керамики, Университет Авейро, 3810-193,
П-07	Португалия
	термодинамические, транспортные и термомеханические своиства
	перовскитов $La_{0.5}A_{0.5}Min_{0.5}I1_{0.5}O_{3-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) для анодов 101.9:
	влияние радиуса щелочноземельного катиона
	<u>И.В.Ионов</u> <sup>*</sup> , А.А.Соловьев <sup>*</sup> , А.В.Шипилова <sup>*</sup> , А.Н.Ковальчук <sup>*</sup> ,
	А.И.Кирдяшкин <sup>-</sup> , В.Д.Китлер <sup>-</sup> , А.С.Мазнои <sup>-</sup>
	Институт сильноточнои электроники СО РАН, 634055, Томск, пр. Академическии, д 2/3
П-08	<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050,
	Томск, пр. Ленина, д.30
	Томский научный центр Сибирского отделения Российской Академии наук, 634021,
	Томск, пр. Академический, 0.10/4 Изготовление ТОТЭ на несущей металлической основе
	М В Новинкая П В Махиан В В Паньков
	Белопусский государственный университет. Белапусь.
П-09	220030, Минск, ул. Ленинградская, д.14
	Процессы кислородного обмена для электрон-ионного проводника
	Bi <sub>0,5</sub> Sr <sub>2,5</sub> NiO <sub>4,79</sub>
	Д.В. Зайцева, Д.А. Агарков. И.Н. Бурмистров. С.И. Брелихин
П-10	ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2
	Оптимизация системы магистральных пор в анодном электроде ТОТЭ

	Д.А. Осинкин, Н.М. Богданович, В.Д. Журавлев, Н.М. Поротникова,
	А.С. Фарленков
	Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН , 620219, Екатеринбург,
П-11	ул.Академическая, д.20
	Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, ГСП, Екатеринбург, ул.Первомайская. 91
	Единичный ТОТЭ с импрегнированным несущим Ni-керамическим
	анодом
	<u>Д.А. Осинкин, Н.М.Поротникова, Н.М. Богданович</u>
	Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН , 620219, Екатеринбург,
П-12	ул.Академическая, д.20
	Изменения активности и микроструктуры импрегнированных и
	ре-импрегнированных Ni-керамических анодов во времени
	<u>Д.А .Осинкин</u> , С.М. Береснев, Н.М.Богданович, Е.Ю.Пикалова,
	Д.И.Бронин, Ю.П. Зайков
П-13	Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН , 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
	Обратимые твердооксидные топливные элементы для аккумулирования
	и генерации электроэнергии
	P.P. Pestrikov <sup>1</sup> , L.M. Kolchina <sup>1</sup> , N.V. Lyskov <sup>2</sup> , G.N. Mazo <sup>1</sup>
	<sup>1</sup> Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia
П.14	<sup>2</sup> Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Acad. Semenov av. 1,
11-14	142432 Chernogolovka, Russia
	Thermal behavior and high-temperature electrical conductivity
	of Pf- and Sf-doped La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> .
	E.I. Калинина, <u>Е.А. Пономарева</u> , Е.Ю. Пикалова $^{\prime}$ ,
	<b>А.Б. ИІЄНЬЩИКОВа</b> $^{1}$ Институт электрофизичи VpO PAH 620016 Екатериибурга ул Анридсена д 106
	<sup>2</sup> Упальский федеральный университет им первого Президента России Б Н Ельшина.
TT 15	620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, корп.3
11-15	<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-д</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u>
	ул. Академическая, $\partial.20$ , $\partial.20$ , $\partial.20137$ , Екатеринбург, ул. Академическая, $\partial.20$ Получение тонких пленок твердого электролита $Ce_{0.8}(Sm_{0.15}Sr_{0.2}Ba_{0.05})_{0.2}O_{2-\delta}$ электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u> <i>Кручинина</i> <sup>1,2</sup>
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u> <i>Кручинина<sup>1,2</sup></i> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2. Россия
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю. Кручинина<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u> <i>Кручинина<sup>1,2</sup></i> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю. Кручинина<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю. Кручинина<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u> <i>Кручинина<sup>1,2</sup></i> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов <b>Е.С. Тропин<sup>1</sup>, <u>Н.М. Поротникова</u><sup>1</sup>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, А.В.</b>
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю. Кручинина<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенцикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов <b>Е.С. Тропин<sup>1</sup>, <u>Н.М. Поротникова</u><sup>1</sup>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, А.В. Ходимчук<sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин<sup>1</sup>, А.С. Фарленков<sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup></b>
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u> <i>Кручинина<sup>1,2</sup></i> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов <b>Е.С. Тропин<sup>1</sup>, <u>Н.М. Поротникова</u><sup>1</sup>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, А.В. Ходимчук<sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин<sup>1</sup>, А.С. Фарленков<sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup></b>
П-16 П-17	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю. Кручинина<sup>1,2</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов <b>Е.С. Тропин<sup>1</sup>, <u>Н.М. Поротникова</u><sup>1</sup>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, А.В. Ходимчук<sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин<sup>1</sup>, А.С. Фарленков<sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии Уро РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20</b>
П-16	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Получение тонких пленок твердого электролита Ce <sub>0.8</sub> (Sm <sub>0.15</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков <u>А.А. Пономарева<sup>1</sup>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю.</u> <i>Кручинина<sup>1,2</sup></i> <sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов <b>Е.С. Тропин<sup>1</sup>, <u>Н.М. Поротникова</u><sup>1</sup>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, А.В. Ходимчук<sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин<sup>1</sup>, А.С. Фарленков<sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19</b>

	<u>Н.М. Поротникова<sup>1</sup>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин <sup>1</sup>, А.С. Фарленков<sup>1</sup>, </u>
	Э.Х. Курумчин <sup>1</sup>
	<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН , 620219, Екатеринбург,
П-18	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
	Уральскии феоеральныи университет им. первого Презиоента России Б. Н. Ельцина, 620002 г. Екатариибурга ул. Мира 10
	Влияние лефектообразования в оксилах La <sub>1</sub> -A-MnO <sub>2+4</sub> (A= Ca, Sr) на
	Блияние дефектоооризования в окендах $Da_{1-X} r_X r_X r_X r_X r_X r_X r_X r_X r_X r_X$
	B B Cальников1 E Ю Пикалова1,2
	<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,
	ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
П-19	<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
	620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19
	Исследование проводимости композита
	$0.5Sr_{0.9}Pr_{0.1}I_{10.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - 0.5Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$
	<u>О.А.Савинская</u> , А.П.Немудрый <sup>1,2</sup>
	Институт химии твероого тела и механохимии СО РАН, 030128, Новосиоирск, Новосибирской обл. ул Кутателадге, д 18
П-20	<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет. 630090.
11-20	Новосибирск, Новосибирской обл.,ул.Кутателадзе, д.18
	Синтез и исследование функциональных свойств электролитов для
	среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.
	Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов
П_21	ДонФТИ НАН Украины, ул.Р.Люксембург, д.72, 83114, Донецк, Украина
11-21	Влияние малых добавок Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на формирование электрофизических
	свойств керамики диоксида циркония, стабилизированного Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<u>Е.А. Кораблева</u> , Н.Н. Саванина
	ОАО «ОНІШ «Технология», 249031, Российская Федерация, Калужская область,
п оо	
П-22	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Иссленование зарисимости проволящих свойств карамики на основе ZrO2
П-22	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2
П-22	<i>г.Обнинск, Киевское шоссе, 15</i> Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава
П-22	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>,</u>
П-22	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup></u>
П-22	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,</u>
П-22 П-23	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19</u>
П-22 П-23	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub></u>
П-22 П-23	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидов<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита</u>
П-22 П-23	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+8</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский,</b></u>
П-22 П-23	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин</u>
П-22 П-23	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидов<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup> <sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров,</u> И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2</u>
П-22 П-23 П-24	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <u>А.Ю. Сүнцов<sup>1</sup></u> , О.Н. Леонидова <sup>1</sup> , И.А. Леонидов <sup>1,2</sup> , М.В. Патракеев <sup>1,2</sup> , <u>А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup></u> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод
П-22 П-23 П-24	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <b>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>,</b> <b>А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup></b> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод-
П-22 П-23 П-24	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава А.Ю. Сунцов <sup>1</sup> , О.Н. Леонидов <sup>1</sup> , И.А. Леонидов <sup>1,2</sup> , М.В. Патракеев <sup>1,2</sup> , А.В. Чукин <sup>2</sup> , В.Л. Кожевников <sup>1</sup> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ
П-22 П-23 П-24	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава А.Ю. Сунцов <sup>1</sup> , О.Н. Леонидова <sup>1</sup> , И.А. Леонидов <sup>1,2</sup> , М.В. Патракеев <sup>1,2</sup> , А.В. Чукин <sup>2</sup> , В.Л. Кожевников <sup>1</sup> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ <u>Т.Б.Шойнхорова</u> , М.П.Попов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков,
П-22 П-23 П-24	<ul> <li>г.Обнинск, Киевское шоссе, 15</li> <li>Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава</li> <li>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup></li> <li><sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91</li> <li><sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19</li> <li>Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита</li> <li>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</li> <li>ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ</li> <li>Т.Б.Шойнхорова, М.П.Попов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков, A.П.Немудрый.</li> </ul>
П-22 П-23 П-24	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <b>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидов<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>,</b> <b>А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup></b> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров,</u> И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осильяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ <b>Т.Б.Шойнхорова, М.П.Попов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков,</b> <b>А.П.Немудрый.</b> <sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирской обл., ул.Кутателадове, д.18</b>
П-22 П-23 П-24 П-25	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава <b>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup>, О.Н. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>,</b> <b>А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup></b> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+8</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ <u>Т.Б.Шойнхорова</u> , М.П.Попов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков, <i>А.</i> П.Немудрый. <sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, <i>Новосибирской обл., ул.Кутателадзе, д.18</i> <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет. 630090, Новосибирск, Советский район
П-22 П-23 П-24 П-25	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава А.Ю. Сунцов <sup>1</sup> , О.Н. Леонидов <sup>1</sup> , И.А. Леонидов <sup>1,2</sup> , М.В. Патракеев <sup>1,2</sup> , А.В. Чукин <sup>2</sup> , В.Л. Кожевников <sup>1</sup> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров,</u> И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ <b>Т.Б.Шойнхорова, М.П.Попов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков,</b> <i>А.</i> П.Немудрый. <sup>1</sup> Институт химии твердого твела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, <i>Новосибирской обл., ул.Кутателадзе, д.18</i> <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Советский район, ул.Пирогова, д.2
П-22 П-23 П-24 П-25	г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO2 от структуры и фазового состава А.Ю. Сүнцов <sup>1</sup> , О.Н. Леонидова <sup>1</sup> , И.А. Леонидов <sup>1,2</sup> , М.В. Патракеев <sup>1,2</sup> , А.В. Чукин <sup>2</sup> , В.Л. Кожевников <sup>1</sup> <sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита <b>Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров,</u> И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, B.B. Хартон, С.И. Бредихин</b> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осильяна, д.2 In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электрод- электролит ТОТЭ <b>Т.Б.Шойнхорова, М.П.Нопов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков,</b> <i>А.</i> П.Немудрый. <sup>1</sup> Институт химии вердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, <i>Новосибирской обл., ул.Кутателадзе, д.18</i> <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Советский район, <i>ул.Пирогова, д.2</i> Разработка анодного материала на основе первоскита SrFe <sub>1-х</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3-6</sub> для

# «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» <u>1 июля 2015 года, среда</u>

$8^{\underline{30}} - 8^{\underline{55}}$	КОФЕ-БРЕЙК
Wed-01 9 <sup>00</sup> – 9 <sup>25</sup>	В.А. Садыков <sup>1,2</sup> , Н.Ф. Еремеев <sup>1</sup> , В.А. Болотов <sup>1</sup> , Ю.Ю. Танашёв <sup>1</sup> , Д.Г. <sup>o</sup> Аманбаева <sup>1,3</sup> , Ю.Е. Фёдорова <sup>1,4</sup> , Е.М. Садовская <sup>1</sup> , В.С. Музыкантов <sup>1</sup> , А.С. Бобин <sup>1,2</sup> , В.В. Пелипенко <sup>1,3</sup> , Т.А. Кригер <sup>1</sup> , А.В. Ищенко <sup>1,2</sup> , <i>А.И. <sup>o</sup>Лукашевич<sup>1</sup></i> <sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5 <sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул.Пирогова, д.2 <sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск, пр.К.Маркса, д.20 <sup>4</sup> Новосибирский государственный педагогический университет, 630126, Новосибирск, ул. Вилюйская, д.28 Подвижность кислорода никелатов-кобальтитов празеодима и
	нанокомпозитов на их основе, спечённых микроволновым излучением
Wed-02 9 <sup>30</sup> – 9 <sup>50</sup>	Y. Hou and <u>E.Yu. Konysheva</u> Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, 215123 Suzhou, China Quantitative characterisation of Cr-deposition on pure and doped BaCeO <sub>3</sub> and its influence on the electrochemical performance
Wed-03 $9^{\underline{50}} - 10^{\underline{10}}$	<u>Н.В. Деменева</u> , Д.В. Матвеев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2 Особенности переноса заряда и процессов диффузии в токовых коллекторах ТОТЭ с поверхностно-модифицированным слоем.
Wed-04 $10^{10} - 10^{35}$	<u>С.И. Сомов</u> , А.Е. Укше ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семёнова, д.1 Релаксационные методы в исследованиях и разработках топливных элементов
$10^{35} - 11^{05}$	КОФЕ-БРЕЙК
Wed-05 $11^{\underline{05}} - 11^{\underline{25}}$	<u>Е.А. Астафьев<sup>1,2</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>, А.Е. Укше<sup>2</sup>, Б.М. Графов<sup>3</sup></u> <sup>1</sup> 000 "Элинс", 109451, г. Москва, ул. Братиславская, д. 16, стр. 1, оф.3. <sup>2</sup> ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т. академика Семенова, д.1. <sup>3</sup> ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4. <b>Техника измерения электрохимических шумов для анализа состояния</b> <b>химических источников тока</b>
Wed-06 11 <sup>25</sup> – 11 <sup>45</sup>	Е.С. Давыдова, <u>А.С. Илюхин</u> , Н.Н. Антонова, Е.И. Школьников Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, Москва, ул.Ижорская, д.13, стр.1 Разработка эффективных и недорогостоящих газодиффузионных катодов для щелочных Al-воздушных полутопливных элементов
Wed-07 $11^{45} - 12^{00}$	<u>А.Ю. Румянцев</u> , В.С. Данилов ООО «НКЦ ЛАБТЕСТ», 123557, Москва, Большой Тишинский переулок 38 Оборудование компании НКЦ «ЛАБТЕСТ» для исследования состава и свойств компонентов твердооксидных топливных элементов.
$12^{\underline{05}} - 13^{\underline{00}}$	ОБЕЛ
$13^{\underline{00}} - 18^{\underline{00}}$	ЭКСКУРСИЯ
$18^{\underline{30}} - 20^{\underline{30}}$	БАНКЕТ

# «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» <u>2 июля 2015 года, четверг</u>

<u>o30</u> <u>o55</u>	КОДЕ ГЛЕЙК
0 <sup></sup> - ð	<i>Κυψε-δγεμικ</i>
Thu-01 9 <sup>00</sup> – 9 <sup>30</sup>	<u>Ю.А. Добровольский</u> ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1 "Электролиты для современных электрохимических устройств накопления и генерирования энергии"
Thu -02 9 <sup>30</sup> – 9 <sup>55</sup>	В.С. Лихоманов <sup>1</sup> , О.Н. Примаченко <sup>1</sup> , Ю.В. Кульвелис <sup>2</sup> , О.Н. Корчагин <sup>3</sup> , В.А. Богдановская <sup>3</sup> , М.Р. Тарасевич <sup>3</sup> , С.С. Иванчев <sup>1</sup> . <sup>1</sup> Санкт-Петербургский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, Биржевой проезд, д.6 <sup>2</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургсский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова <sup>3</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук Особенности структурных характеристик и свойств отечественной мембраны типа Aquivion.
Thu -03 9 <sup>55</sup> - 10 <sup>20</sup>	<u>В.Н. Фатеев</u> , О.К. Алексеева, В.И. Поремоскии, В.В. Маркелов, А.С. Пушкарев, А.И. Михалев НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1 Плазменные технологии для топливных элементов и энергоустановок.
Thu -04 10 <sup>20</sup> – 10 <sup>45</sup>	<sup>1</sup> А.А. Лыткина, <sup>1,2</sup> А.Б. Ильин, <sup>1</sup> Н.В. Орехова, <sup>1</sup> М.М. Ермилова, <sup>1</sup> Миронова Е.Ю., <sup>1,2</sup> <u>А.Б. Ярославцев</u> . <sup>1</sup> ИНХС им.А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 29 <sup>2</sup> ИОНХ им.Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31 Получение водорода из спиртов на биметаллических катализаторах и фосфатах со структурой Насикон
$10^{45} - 11^{15}$	КОФЕ-БРЕЙК
Thu -05 11 <sup><u>15</u> – 11<u><sup>40</sup></u></sup>	С.А. Григорьев <sup>1</sup> , А.С. Пушкарев <sup>1,2</sup> , И.В. Марусева <sup>1,2</sup> , В.Н. Калиниченко <sup>3</sup> , В.Н. Фатеев <sup>2</sup> <sup>1</sup> Национальный исследовательский университет МЭИ», 111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная улица, д. 14 <sup>2</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1 <sup>3</sup> ООО «Научно-производственная фирма «Делтарус», 141700, Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Лихачевский проезд, д. 5(Б), стр. 2
	Электрокаталитические слои на основе графено-подобных материалов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом
Thu -06 11 <sup><u>40</u> – 12<sup><u>05</u></sup></sup>	Электрокаталитические слои на основе графено-подобных материалов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом <u>В.А. Богдановская</u> <sup>1</sup> , Э.М. Кольцова <sup>2</sup> , Г.В. Жутаева <sup>1</sup> , А.В Кузов <sup>1</sup> , <u>М.В. °Радина<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич</u> <sup>1</sup> , Н.Н. Гаврилова <sup>2</sup> <sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им.А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский пр., 31, к.4 <sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева. Москва, Миусская площадь, 9. Создание высокоактивных и стабильных катализаторов на основе нонотрубок и модифицированной платины для топливных элементов
Thu -06 11 <sup>40</sup> – 12 <sup>05</sup> Thu -07 12 <sup>05</sup> – 12 <sup>30</sup>	Электрокаталитические слои на основе графено-подобных материалов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом <u>B.A. Богдановская</u> <sup>1</sup> , Э.М. Кольцова <sup>2</sup> , Г.В. Жутаева <sup>1</sup> , А.В.Кузов <sup>1</sup> , <u>M.B. °Paduha<sup>1</sup>, M.P. Tapaceguu<sup>1</sup>, H.H. Гаврилова<sup>2</sup></u> <sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им.А.Н. Фрумкина РАН 119071, Москва, Ленинский пр., 31, к.4 <sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева. Москва, Миусская площадь, 9. Создание высокоактивных и стабильных катализаторов на основе нонотрубок и модифицированной платины для топливных элементов <i>Е.К. Лютикова, С.В. Акелькина, В.В. Пименов, С.Е. Сальников, И.В.</i> <i>Марусева, <u>В.Н. Фатеев</u> НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1 О возможности запуска и эксплуатации электролизеров с твердым полимерным электролитом при отрицательных температурах.</i>

Thu -08 14 <sup><u>00</u> – 14<sup><u>20</u></sup></sup>	А.В, Левченко, Ю.А. Добровольский, А.В. Чуб, В.И. Павлов. ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1 Опыт использования топливных элементов в беспилотной авиации.
Thu -09 14 <sup>25</sup> – 14 <sup>50</sup>	<b>Э.Ф. Абдрашитов<sup>1</sup>, Д.А. Крицкая<sup>1</sup>, В.Ч. Бокун<sup>1</sup>, <u>Е.А. Сангинов</u><sup>2</sup>, К.С. <b>Новикова<sup>2,3</sup>, А.Н. Пономарев<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский</b><sup>2</sup> <sup>1</sup>ФИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1, корпус 10 <sup>2</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1 <sup>3</sup>ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 32 <b>Ионообменные нанокомпозитные полимерные мембраны «ПТФЭ- сульфированный полистирол».</b></b>
Thu -10 14 <sup>50</sup> – 15 <sup>15</sup>	<u>О.В.Левин</u> , А.М.Тимонов, Н.А.Кузнецов, М.В.Новожилова Санкт-Петербургский государственный университет, РГПУ им. А.И. Герцена Синтез наноразмерных катализаторов для топливных элементов с использованием полимерных комплексов металлов с основаниями Шиффа
Thu -11 15 <sup><u>15</u> – 15<u><sup>40</sup></u></sup>	<u>А.В. Кузов</u> , О.В. Корчагин, А.Д. Модестов, М.Р. Тарасевич ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31 Деградация МЭБ водородо-воздушных ТЭ в зависимости от состава и рабочих условий
$15^{\underline{40}} - 16^{\underline{10}}$	КОФЕ-БРЕЙК
Thu-12 16 <sup>10</sup> – 16 <sup>30</sup>	S.N. Savvin <sup>1</sup> , <u>A.V. Shlyakhtina<sup>2</sup></u> , D.A. Belov <sup>2,3</sup> , A.N. Shchegolikhin <sup>4</sup> , I.V. Kolbanev <sup>2</sup> , O.K. Karyagina <sup>4</sup> , L.G. Shcherbakova <sup>2</sup> <sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain <sup>2</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991, Russia <sup>3</sup> Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow 119991, Russia <sup>4</sup> Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow 119991, Russia <b>High-temperature phase transformation in La<sub>5.5</sub>WO<sub>11,25</sub> proton conductor?</b>
Thu-13 16 <sup>30</sup> - 16 <sup>50</sup>	А.Г. Краснов <sup>1</sup> , И.В. Пийр <sup>1</sup> , М.М. Пискайкина <sup>2</sup> <sup>1</sup> Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Республика Коми, ул. Первомайская, 48 <sup>2</sup> Ухтинский государственный технический университет, 169300, Ухта, Республика Коми, ул. Первомайская, 13 Высокотемпературная протонная проводимость пирохлоров Bi <sub>2</sub> . <sub>у</sub> M <sub>x</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7-8</sub> (M – Sc, In, Mg)
Thu-14 16 <sup>50</sup> – 17 <sup>10</sup>	S.N. Savvin <sup>1</sup> , <u>A.V. Shlyakhtina<sup>2</sup></u> *, I.V. Kolbanev <sup>2</sup> , L.G. Shcherbakova <sup>2</sup> , J. C. Ruiz-Morales <sup>1</sup> , P. Nuñez <sup>1</sup> <sup>1</sup> Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain <sup>2</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia Proton conductivity in rare-earth molybdates Ln <sub>6-x</sub> Zr <sub>x</sub> MoO <sub>12+δ</sub> (Ln= La, Nd, Sm, Gd, Dv, Ho; x=0, 0.2, 0.6)
Thu-15 $17^{\underline{10}} - 17^{\underline{30}}$	<u>А.В. Кузьмин</u> , М.С.Плеханов, Н.М. Богданович, С.В. Плаксин, <u>А.С. Фарленков</u> ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20 Синтез и физико-химические свойства композиционных анодов на основе протонного электролита La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ScO <sub>3-δ</sub>
$17^{} - 19^{}$	СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

	<u>Е.П. Антонова,</u> Д.И. Бронин
П-26	Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,
	ул. Акаоемическая, 0.20, 020137, Екатериноург, ул. Акаоемическая, 0.20 Электроперенос и кинетика электролных процессов в системе
	$(H_2+H_2O+Ar)$ PtlL $a_0Sr_0+ScO_2s$
	Е.А. Астафьев
П-27	ООО "Элинс" 109451, г. Москва, ул. Братиславская, д. 16, стр. 1, оф.3.
	Использование нового высококачественного потенциостата-гальваностата
	P-50X в разработке твердополимерных топливных элементов и
	компонентов для них
П-28	<u>В.В. Данилова</u> , О.С. Каймиева, М.В. Морозова, Е.С. Буянова
	Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
	департамент «Химический факультет», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19
	Получение, структура и физико-химические свойства твердых растворов
	$La_{1-x} B1_x Mn_{1-y} Me_y O_{3\pm\delta} (Me = Cu, N1; x=0.0-0.5, y=0.0-0.2)$
	<u>А.О. Краснова</u> , А.А. Нечитаилов, Н.В. I леоова Федеральное засударственное бюдусатное унреусодение науки Физико техницасский
	Федеральное государственное оюджетное учреждение наука Фазако-технический институт им АФ Иоффе Российской академии наук 194021. Санкт-Петербург
П-29	Политехническая ул., 26
	Катод водородного топливного элемента с модифицированными структурой
	и гидрофобностью
	<u>Л.Ю. Коваленко,</u> В.А. Бурмистров
П-30	ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», 454001, Россия, г. Челябинск,
11 50	ул. Братьев Кашириных, 129
	Исследование кинетики ионного обмена H+/Na+ полисурьмянои кислоты
	<u>Ф.А. Ярошенко</u> , В.А. Бурмистров
Π_31	ФГБОУ БПО « челяоинскии госуоирственный университет», 454001, Госсия, г. челяоинск, ул Братьев Кашириных 129
11-51	Лиэлектрические потери и протонная проволимость полисурьмяной
	КИСЛОТЫ
	А.Г. Иванова <u>, О.А. Загребельный,</u> Д.С. Топильский, О.А. Шилова,
	И.Ю. Кручинина
П 00	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового красного
11-32	Знамени Институт химии силикатов им. И.В.І ребенщикова Российской академии наук, Россия, 100034, 2. Сантт Поторбурга наб. Макарова д. 2. 222, 60, 14
	Госсия, 199034, г. Синкт-петероург нао. Макарова 0.2, 522-00-14 Разработка протонпроволящияго нанокомпозита на основе полисульфона для
	низкотемпературных водородно-возлушных топливных элементов
	С.Е. Никитин, О.И. Коньков, А.В. Бобыль, Е.И Теруков.
	С.В. Тимофеев <sup>1</sup> , И.Н. Трапезникова
	Физико-технический институт им. А.И. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург
П-33	<sup>1</sup> ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург
	Методика определения микроколичеств переходного металла и диоксида
	кремния на поверхности кремния с помощью сенсоров на основе
	перфторированных меморан
	<u>И.В. Архангельскии</u> , В.П. Гарасов <sup>-</sup> , О.В. Кравченко <sup>-</sup> , М.В. Соловьев <sup>-</sup> ,
	<b>Б.И. БУЛЫЧСВ , Ю.А. ДООРОВОЛЬСКИИ</b> <sup>1</sup> Химический факультет МГV им M.В. Помоносова, 119091. Москва, ГСП-1. Пенинские
П-34	горы, д. 1
	<sup>2</sup> ИОНХ РАН, 19991, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский просп., 31
	<sup>3</sup> ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Семенова, д.1
	ЯМР исследование дигидрата боргидрида натрия
	<u>В.В. І ринько</u> , В.С. Бежок, Н.В. Лапин ИПТМ РАН. 142432. Цариогодова, Модиогода обр. ул. Андорияна Одиналия. д. 6
П-35	пппи г лп, 142432, черносоловка, московская оол., ул. Акаоемика Осипьяна, 0.0 Сравнение эффективности объемного и микроканального реакторов при
	Сравнение эффективности обвежного и микроканального реакторов при низкотемпературной волнопаровой конверсии этанола
<u> </u>	М В Претков О В Кравценко М В Соловьер Ю А Лоброволи ский
П-36	ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл vл.Академика Семенова. д.1
11-50	Термогилропиз боргилрила натрия при повышенном давлении

#### «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» 3 июля 2015 года, пятница

	<u>5 июля 2015 года, пятница</u>
$8^{\underline{30}} - 8^{\underline{55}}$	КОФЕ-БРЕЙК
	Б. М. Булычев <sup>1,2</sup> , О.В. Кравченко <sup>1,2</sup> , Л.Г. Севастьянова <sup>1</sup>
Fri-01	<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
$9^{00} - 9^{25}$	<sup>2</sup> Limited Liability Company «HandyPower», Moscow, 125419 Russia
	Алюминий и магний как латентные источники водорода
	Б.П. Тарасов
Fri-02	ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1
9 <u>30</u> – 9 <u>55</u>	Металлогидридные системы хранения водорода для резервного
	электроснабжения и аккумулирования энергии
	И.И. Пономарев <sup>1</sup> , <u>К.М. Скупов<sup>1</sup>,</u> Д.Ю. Разоренов <sup>1</sup> , В.Г. Жигалина <sup>2</sup> ,
	О.М. Жигалина <sup>2</sup> , Ив.И. Пономарев <sup>1</sup> , Ю.А. Волкова <sup>1</sup> , М.С. Кондратенко <sup>3</sup> ,
	С.С. Букалов <sup>1</sup> , Е.С. Давыдова <sup>4</sup>
	<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
	119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.
<b>F</b> : 03	<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Ленинский
Fri-03	проспект, 59.
$9^{$	Физическии факультет, Московскии государственный университет им. М.В. Ломоносова,
	119991, 1 СП-1, Москва, Ленинские горы, 1-2. <sup>4</sup> Институт физической химии и электрохимии им АН Фрумкина РАН 119071 Москва
	Ленинский проспект, 31.
	Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные электроды
	для высокотемпературного топливного элемента на
	полибензимидазольной мембране.
	В.Н. Алимов. А.О. Буснюк. Е.Ю. Передистов. М.Е. Ноткин. А.И. Лившии
Fri-04	ООО «МЕВОДЭНА», 193232 СПб пр. Большевиков, 22 корп. 1, офис 103
$10^{\underline{20}} - 10^{\underline{45}}$	Композитные мембраны на основе сплавов ванадия для выделения
	водорода из газовых смесей
O.B. Konyazuh1, B.A. Kozdanorckag1, M.P. Tanacoruu1, A.R. Kuzor1	
	Жутаева <sup>1</sup> , М.В. Радина <sup>1</sup> , В.В. Жариков <sup>2</sup> , В.Т. Новиков <sup>2</sup>
Fri-05	<sup>1</sup> ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
$10^{45} - 11^{05}$	<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
	Низкотемпературный водородо-кислородный топливный элемент с
	неплатиновыми катодными катализаторами
	<u>Е.Н. Грибов<sup>1,2</sup>,</u> А.Н. Кузнецов <sup>1</sup> , В.А. Головин <sup>1,2,3</sup> , А.Г. Окунев <sup>1,2</sup>
	<sup>1</sup> ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5
	Човосибирский Государственный Университет, 630090 б Новосибирск, ул. Пирогова, д.2
Fri-06	Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр
$11^{\underline{03}} - 11^{\underline{23}}$	энергоэффективного китализи, 050090, Повосиоирск, Повосиоирская обл., ул. Пирогови, 0. 2
	исследование размерного эффекта в реакции электровосстановления
	Кислорода на гос катализаторе на основе высокоповерхностной сажи Kotion Plack 200
	$P \land \Gamma_{\text{Drance}}^{1,2,3} HP Manu ang^{1,2} F H \Gamma_{\text{Drance}}^{1,2} \land \Gamma O \text{trans}^{1,2}$
	<u><b>D.A. ГОЛОВИН</b></u> , <b>П.D.</b> МИЛЬЦЕВИ , <b>Е.П. Гриоов</b> , <b>А.Г. ОКУНЕВ</b>
	<sup>2</sup> Новосибирский Государственный университет 630090 Новосибирск Новосибирская обл. ул
Fri-07 $11^{25} - 11^{45}$	Пирогова, д. 2
	<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр
	энергоэффективного катализа, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл.,ул. Пирогова, д. 2
	Новые углеродные носители с повышенной коррозионной стойкостью
	для твердополимерных топливных элементов
	<u>М. В. Соловьёв,</u> М.В. Цветков, О.В. Кравченко, Ю.А. Добровольский
Fri-08	Институт проблем химической физики РАН, Росси, 142432 Московская область, город
$11^{45} - 12^{05}$	Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
	Пути увеличения выхода водорода при термогидролизе боргидрида
	натрия или его дигидрата.

	<u>А.С. Неустроев,</u> Д.А. Захарьевич, В.М. Чернов
Fri-09	ФГБОУ ВПО "ЧелГУ", 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
$12^{\underline{05}} - 12^{\underline{25}}$	Механизм протонного транспорта в композитах ПСКК-фосфат по
	данным диэлектрической и ЯМР спектроскопии.
$12^{\underline{30}} - 12^{\underline{50}}$	ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Фонд поддержки научной, научно-технической и инновационной деятельности «Энергия без границ»

Российский фонд фундаментальных исследований

Грант Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых № 14.В25.31.0018

### ПРОГРАММА

Школы Молодых ученых по применению спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для изучения механизмов токогенерирующих электрохимических реакций в электродах ТОТЭ.

### 2 июля 2015 года

1	Профессор, д.фм.н. Илья Иосифович Тартаковский «Спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод для анализа и изучения материалов».
2	<b>Дмитрий Александрович Агарков</b> «Экспериментальная установка для "in-situ" исследований особенностей химических превращений в композиционных электродах в процессе работы ТОТЭ с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния».
3	Ознакомление с новой уникальной экспериментальной установкой для "in-situ" исследований особенностей химических превращений в композиционных электродах в процессе работы ТОТЭ.

Оглавление		
ПРОГРАММА Всероссийской конференции с международным участием «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»	3	
ПРОГРАММА Школы Мололых ученых по применению спектроскопии		
комбинационного рассеяния света (КРС) лля изучения	. –	
механизмов токогенерирующих электрохимических реакций	17	
в электролах ТОТЭ 2 июля 2015 года		
СП Филиппов		
Электрохимические технологии как основа нового технологического	27	
уклада в энергетике.		
С.М. Доросев, А.Ф. Емельянов		
Источник тока на основе энергетической установки с		
электрохимическим генератором на твердооксидных топливных	28	
элементах для электроснабжения объектов магистральных	_	
газопроводов		
С.А.Живулько, А.Р.Урусов		
Блочно-комплектная автономная стаиионарная энергоустановка на базе	20	
топливных элементов с протонообменной мембраной для нужд	29	
инфраструктуры газового комплекса		
С.И. Бредихин		
Твердооксидные топливные элементы планарной конструкции и	31	
энергоустановки на их основе.		
П.В. Снытников, В.А.Собянин		
Получение реформата из углеводородов, спиртов и эфиров: на пути к	32	
мультитопливному процессору		
Д.С. Руделев, М.В. Нечаев		
Практическое применение процесса паровоздушной конверсии природного	24	
газа в энергоустановках малой мощности на основе топливных	34	
элементов.		
О.Е. Перцовский,		
Возможности Фонда "Сколково" по поддержке инновационных проектов.	35	
Успешные примеры в области электрохимии		
М.В.Патракеев, А.А. Марков, О.В. Меркулов, О.Н. Леонидова,		
И.А. °Леонидов, В.Л. Кожевников	26	
Корректировка функциональных характеристик кислородных мембран	36	
для парциального окисления метана.		
В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, М.В. Патракеев, В.В. Хартон		
Смешанная проводимость и стабильность перовскитоподобных	27	
$(La_{0.5}A_{0.5})_{0.95}Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_{3-\delta}, La_{0.5}A_{0.5}Fe_{1-x}Ti_{x}O_{3-\delta} \ u \ La_{0.5}A_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta} \ (A = Ca, Ca)$	57	
<i>Sr</i> , <i>Ba</i> )		
<u>Л.М. Колчина</u> , Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо		
Модифицирование катодных материалов для ТОТЭ на основе Ln2CuO4	38	
(Ln=La, Pr)		
В.А. Садыков, <u>Н.Ф. Еремеев</u> , Д.Г. Аманбаева, Ю.Е. Фёдорова,		
Е.М. Садовская, В.С. Музыкантов, А.С. Бобин, В.В. Пелипенко, Т.А. «Кригер,		
А.В. Ищенко	39	
Допированные самарием никелаты-кобальтиты празеодима и		
нанокомпозиты на их основе		
А.В. Кулебякин, С.В. Серяков, М.А. Борик, С.И. Бредихин, И.Е. «Курицына,		
Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, Н.Ю <sup>°</sup> . Табачкова.	<i>A</i> 1	
Структура и свойства кристаллов твердых электролитов на основе ZrO <sub>2</sub> ,	71	
стабилизированных Sc2O3		

А.Ш. Халиуллина, В.М. Куимов, А.С. Фарленков, С.В. Плаксин,	
Л.А. Дунюшкина	42
Осаждение и электропроводность плёнок электролита CaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> на	12
пористых композитных электродах CaZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> / SrTi <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	
<u>М.А. Конопелько</u> , С.И. Вечерский, М.А. Звездкин, И.В. Звездкина,	
Н.Н. Баталов	44
Электродные материалы для топливных элементов с расплавленным	
карбонатным электролитом	
<u>Д.Г. Кондратьев</u> , А.В. Фофанов, Ю.П. Зайков, А.К. Дёмин, С.В. <sup>о</sup> Никифоров	
Автономный источник тока на основе твердооксидных топливных	46
элементов	
<u>Д.А. Лялин</u> , Д.С. Руделев, В.М. Большанин, А.С. Маслов	
Сравнительный анализ энергоустановок малой мощности на основе	48
твердополимерных и твердооксидных топливных элементов,	10
работающих на природном газе.	
<u>Ю.С. Федотов,</u> Д.Б. Смирнов, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин	
Моделирование распределения токов и температур в батарее планарных	50
ТОТЭ с помощью представления эффективной среды и метода конечных	50
элементов	
<u>Ковалевский В.П.</u> , Брызгалов А.Д., Воробьев П.А., Макаров М.А.	
Связь параметров планарных ТОТЭ и параметров цикла энергетических	51
установок на их основе	
А.П. Немудрый	
Разработка микротрубчатых ТОТЭ: модификация электродных	53
материалов, новые методы и подходы для их исследования	
Д.С. Анищук, <u>А.В. Кардаполов</u>	55
Перспективные керамические материалы	55
<u>К.С. Ларин,</u> Д.А. Лялин, Д.С. Руделев, А.А. Мацкевич	
Результаты экспериментальной отработки энергоустановки малой	56
мощности на основе ТОТЭ	
О.В. Тиунова, <u>Ю.К. Непочатов</u> , С.И. Бредихин	
Получение пластин твердого электролита на основе диоксида циркония	58
размером 100х100мм и толщиной менее 200 мкм	
А.Н.Ковальчук, А.А. Соловьев, И.В. Ионов, А.В. Шипилова, Д.Н. Терентьев	
Исследование характеристик YSZ/CGO электролита, формируемого	60
методом магнетронного распыления	
И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин	
Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом	62
совместного спекания электродов	
И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон,	
С.И. Бредихин	63
Оптимизация характеристик композиционных анодов ТОТЭ: применение	03
наноразмерного оксида никеля	
<u>М.П. Попов</u> , С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый	
Модификация катодного материала BSCF путем частичного	64
допирования вольфрамом	
А.В. Спирин, А.В. Никонов, А.С. Липилин, В.Р. Хрустов, Е.Д. Ким	
Влияние структурных параметров компонентов кермета Ni-ScSZ на	65
характеристики анода ТОТЭ на его основе.	
Л.С. Яновский, А.В. Байков, Марков А.А., Н.И. Варламова, И.М. Попов,	
М.В. Цодиков, А.С. Федотов, Д.О. Антонов, В.И. Уваров	67
Автономная энергоустановка на базе твердооксидных топливных	07
элементов	

А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, Е.В. Крюков	
Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и	
системы накопления для ответственных потребителей	
В.А. Садыков, Н.Ф. Еремеев, В.А. Болотов, Ю.Ю. Танашёв, Д.Г. <sup>°</sup> Аманбаева,	
Ю.Е. Фёдорова, Е.М. Садовская, В.С. Музыкантов, А.С. Бобин,	
В.В. Пелипенко, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, А.И. Улукашевич	71
Подвижность кислорода никелатов-кобальтитов празеодима и	
нанокомпозитов на их основе, спечённых микроволновым излучением	
Y. Hou and E.Yu. Konysheva	
Ouantitative characterisation of Cr-deposition on pure and doped $BaCeO_3$ and its	73
$\tilde{influence}$ on the electrochemical performance	
Н.В. Леменева, Л.В. Матвеев, В.В. Хартон, С.И. Брелихин	
Особенности переноса заряда и проиессов диффузии в токовых	74
коллекторах ТОТЭ с поверхностно-модифицированным слоем.	-
СИ Сомов А Е. Укще	
<u>Релаксационные методы в исследованиях и разработках топливных</u>	75
а спинеиционные метобы в исслебованиях и ризриботных топпионых эприритов	10
Е А Астафьев Ю А Лобровольский А Е. Укще Б.М. Графов	
<u><math>1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.</math></u>	76
техники измерения электролимических шумов оля инилизи состояния унминестих истонникое тока	70
ЕС Ларинора АС Ишохии НН Антонора ЕИ Школиникор	
L.С. Давыдова, <u>А.С. Плюхин</u> , 11.11. Антонова, L.11. Школьников Разработка эффактиеных и надорогостоящих газодиффузионных катодое	78
1 изриоотки эффективных и неоорогостоящих гизоойффузионных китооов для шалошных AI воздушных полутоплиеных эламантов	78
<u>А.Ю. Гумянцев</u> , Б.С. Данилов Оборудования измитания <b>ЦСИ</b> «ПАЕТЕСТ» для неогодования соотава и	80
оборудование компании пкц «лавтест» оля исследования состава и	80
своиств компонентов твероооксионых топливных элементов.	
<u>Ю.А. Дооровольскии</u>	01
электролиты оля современных электрохимических устроиств	81
накопления и генерирования энергии	
В.С. Лихоманов, О.Н. Примаченко, Ю.В. Кульвелис, О.Н. Корчагин,	
В.А. Богдановская, М.Р. Гарасевич, С.С. Иванчев.	82
Особенности структурных характеристик и своиств отечественнои	
мембраны типа Aquivion.	
В.Н. Фатеев, О.К. Алексеева, В.И. Порембский, В.В. Маркелов,	<u>.</u>
А.С. Пушкарев, А.И. Михалев	84
Плазменные технологии для топливных элементов и энергоустановок.	
А.А. Лыткина, А.Б. Ильин, Н.В. Орехова, М.М. Ермилова, Миронова Е.Ю.,	
<u>А.Б. Ярославцев</u> .	85
Получение водорода из спиртов на биметаллических катализаторах и	00
фосфатах со структурой Насикон	
<u>С.А. Григорьев</u> , А.С. Пушкарев, И.В. Марусева, В.Н. Калиниченко, В.Н.	
Фатеев	87
Электрокаталитические слои на основе графено-подобных материалов	07
для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом	
<u>В.А. Богдановская</u> , Э.М. Кольцова, Г.В. Жутаева, А.В Кузов, М.В. Радина,	
М.Р. Тарасевич, Н.Н. Гаврилова	88
Создание высокоактивных и стабильных катализаторов на основе	00
нонотрубок и модифицированной платины для топливных элементов	
Е.К. Лютикова, С.В. Акелькина, В.В. Пименов, С.Е. Сальников, И.В.	
Марусева, В.Н. Фатеев	00
О возможности запуска и эксплуатации электролизеров с твердым	90
полимерным электролитом при отрицательных температурах.	

А.В, Левченко, Ю.А. Добровольский, А.В. Чуб, В.И. Павлов.	91
Опыт использования топливных элементов в беспилотной авиации.	71
Э.Ф. Абдрашитов, Д.А. Крицкая, В.Ч. Бокун, <u>Е.А. Сангинов</u> , К.С. Новикова,	
А.Н. Пономарев, Ю.А. Добровольский	92
Ионообменные нанокомпозитные полимерные мембраны «ПТФЭ-	
сульфированный полистирол».	
О.В.Левин, А.М. Гимонов, Н.А.Кузнецов, М.В.Новожилова	0.4
Синтез наноразмерных катализаторов для топливных элементов с	94
использованием полимерных комплексов металлов с основаниями Шиффа	
<u>А.В. Кузов</u> , О.В. Корчагин, А.Д. Модестов, М.Р. Тарасевич $M_{\text{селядиния}}$ MOE соделада создиния $T_{\text{селядиния}}$	05
деграоация MЭБ вооорооо-возоушных ТЭ в зависимости от состава и	95
R N. Sayurin A.V. Shlyakhtina D.A. Dalay, A.N. Shahazalikhin I.V. Kalhanay	
S.N. Savvin, <u>A.v. Sinyakinuna</u> , D.A. Belov, A.N. Sinchegonkinn, I.v. Koldanev,	06
U.K. Karyagina, L.G. Sheneroakova High temperature phase transformation in La WO proton conductor?	90
<b>High-temperature phase transformation in <math>La_{5.5}</math> w <math>O_{11.25}</math> proton conductor:</b>	
$\frac{A.1}{R}$	07
$Dысокотемпературная протонная провооимость пирохлоров Di_{2-y}M_x I_{2}O_7.$	91
$\delta (M - SC, HI, Mg)$	
Morales P. Nuñez	
Proton conductivity in rare earth molybdates $I_n$ , $Tr MoO_{10} \circ (I_n - I_n Nd Sm$	99
Gd Dy Ho: $r=0, 0, 2, 0, 6$	
А В Кузьмин М С Плеханов Н М Боглановин С В Плаксин	
A C $^{\circ}$ C C $^{\circ}$	
Синтез и физико-химические свойства композиционных анодов на основе	100
$cunnes u quisako хали сеские собистой колпозиционных иновоб на беновеиротонного электролита I_{A_1} Sr ScO2 s$	
Б М Бульичев О В Кравченко $\Pi \Gamma$ Севастьянова	
<u>Б. н. Булы юв</u> , О.Б. Крав юнко, эл. Совае Полнова Алюминий и магний как латентные источники водорода	101
БП Тарасов	
<u>——————————</u> Металлогидридные системы хранения водорода для резервного	103
электроснабжения и аккумулирования энергии	100
И.И. Пономарев. К.М. Скупов. Л.Ю. Разоренов. В.Г. Жигалина. О.М.	
Жигалина, Ив.И. Пономарев, Ю.А. Волкова, М.С. Кондратенко, С.С. Букалов,	
Е.С. Давыдова	10.4
Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные электроды для	104
высокотемпературного топливного элемента на полибензимидазольной	
мембране.	
В.Н. Алимов, А.О. Буснюк, Е.Ю. Передистов, М.Е. Ноткин, А.И. Лившиц	
Композитные мембраны на основе сплавов ванадия для выделения	105
водорода из газовых смесей	
О.В. Корчагин, В.А. Богдановская, М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов, Г.В. Жутаева,	
М.В. Радина, В.В. Жариков, В.Т. Новиков	107
Низкотемпературный водородо-кислородный топливный элемент с	107
неплатиновыми катодными катализаторами	
<u>Е.Н. Грибов</u> , А.Н. Кузнецов, В.А. Головин, А.Г. Окунев	
Исследование размерного эффекта в реакции электровосстановления	109
кислорода на Pt/C катализаторе на основе высокоповерхностной сажи	109
Ketjen Black 300	
<u>В.А. Головин</u> , Н.В. Мальцева, Е.Н. Грибов, А.Г. Окунев	
Новые углеродные носители с повышенной коррозионной стойкостью для	110
мвердополимерных монливных элементов	

М. В. Соловьёв, М.В. Цветков, О.В. Кравченко, Ю.А. Добровольский	
Пути увеличения выхода водорода при термогидролизе боргидрида натрия	112
или его дигидрата.	
А.С. Неустроев, Д.А. Захарьевич, В.М. Чернов	
Механизм протонного транспорта в композитах ПСКК-фосфат по	113
данным диэлектрической и ЯМР спектроскопии.	
Е.В. Артимонова, О.А. Савинская, А.П. Немудрый	
Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на	114
основе нестехиометрических перовскитов	
С.А. Беляков, С.Н. Шкерин	
Синтез CaV <sub>0.5</sub> Mo <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> и его химическая устойчивость в контакте с	115
твердыми электролитами	
С.Ф. Бычков, М.П. Попов, А.П. Немудрый	
Метод релаксации рO2 в проточном реакторе для исследования	116
кислородного обмена оксидов с газовой фазой	
К.С. Еремина, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова	
Кислородно-ионные проводники на основе молибдатов висмута Bi <sub>13</sub> Mo <sub>5-</sub>	118
<sub>x</sub> Me <sub>x</sub> O <sub>34±d</sub> (Me-V, Zr, Ta, P): синтез, строение, свойства	
V.V. Kharton, M.V. Patrakeev, E.V. Tsipis, M. Avdeev, E.N. Naumovich, P.V.	
Anikina, J.C. Waerenborgh	120
Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity, and anodic	120
behavior of Mo-substituted $Sr_3Fe_2O_{7-d}$	
В.К. Гильдерман, Б.Д. Антонов.	
Электрофизические свойства катодных материалов (Ln1.	121
$_{X}Ce_{X})_{1.85}Sr_{0.15}Ni_{0.9}Cu_{0.1}O_{4+d}$ (Ln=La; Pr, X=0,0;0,05;0,1;0,5;0,9;0,95;1)	
В.А.Колотыгин, А.И. Иванов, С.И. Бредихин, В.В. Хартон	
Термодинамические, транспортные и термомеханические свойства	122
перовскитов La <sub>0.5</sub> A <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>3-d</sub> (A = Ca, Sr, Ba) для анодов ТОТЭ: влияние	123
радиуса щелочноземельного катиона	
<u>И.В.Ионов</u> , А.А.Соловьев, А.В.Шипилова, А.Н.Ковальчук, А.И.Кирдяшкин,	
В.Д.Китлер, А.С.Мазной	124
Изготовление ТОТЭ на несущей металлической основе	
<u>М.В. Новицкая</u> , Л.В. Махнач, В.В. Паньков	
Процессы кислородного обмена для электрон-ионного проводника	126
$Bi_{0,5}Sr_{2,5}NiO_{4,79}$	
<u>Д.В. Зайцева</u> , Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин	128
Оптимизация системы магистральных пор в анодном электроде ТОТЭ	120
Д.А. Осинкин, Н.М. Богданович, В.Д. Журавлев, Н.М. Поротникова,	
А.С. Фарленков	129
Единичный ТОТЭ с импрегнированным несущим Ni-керамическим анодом	
<u>Д.А. Осинкин</u> , Н.М.Поротникова, Н.М. Богданович	
Изменения активности и микроструктуры импрегнированных и ре-	131
импрегнированных Ni-керамических анодов во времени	
<u>Д.А.Осинкин</u> , С.М. Береснев, Н.М.Богданович, Е.Ю.Пикалова, Д.И.Бронин,	
Ю.П. Зайков	132
Обратимые твердооксидные топливные элементы для аккумулирования и	
генерации электроэнергии	
P.P. Pestrikov, L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, G.N. Mazo	
Thermal behavior and high-temperature electrical conductivity of Pr- and Sr-	134
doped La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	

ЕГ Калинина ЕА Пономарева ЕЮ Пикалова АВ Меньшикова	
Получение тонких пленок твердого электролита	
Сео 8(Smo 15Sro 2Bao 05)0 2O2 л электрофоретическим осаждением	135
нанопорошков	
А.А. Пономарева, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова, И.Ю. Кручинина	
Получение химическими методами катодных материалов для	137
среднетемпературных твердооксидных топливных элементов	
Е.С. Тропин, Н.М. Поротникова, М.В. Ананьев, А.В. Ходимчук, В.А. Ерёмин,	
А.С. Фарленков, Э.Х. Курумчин	139
Изотопный обмен кислорода в никелитах лантана	
Н.М. Поротникова, М.В. Ананьев, В.А. Ерёмин, А.С. Фарленков,	
Э.Х. Курумчин	1 4 1
Влияние дефектообразования в оксидах La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3+d</sub> (A= Ca, Sr) на	141
кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы	
В.В. Сальников, Е.Ю. Пикалова	
<u>Исследование проводимости композита 0.5Sr<sub>0</sub> 9Pr<sub>0 1</sub>Ti<sub>0 5</sub>Fe<sub>0 5</sub>O<sub>3-d</sub> –</u>	142
$0.5Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2.4}$	
О.А. Савинская, А.П. Немудрый	
Синтез и исследование функциональных свойств электролитов для	144
среднетемпературных твердооксидных топливных элементов	
Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов	
	145
свойств керамики диоксида циркония, стабилизированного Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Е.А. Кораблева, Н.Н. Саванина	
Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе	147
ZrO2 от структуры и фазового состава	
А.Ю. Сунцов, О.Н. Леонидова, И.А. Леонидов, М.В. Патракеев, А.В. Чукин,	
В.Л. Кожевников	1.10
Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+d</sub> со структурой	149
двойного перовскита	
Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В.	
Хартон, С.И. Бредихин	
In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод	150
исследования электрохимических процессов на границе электрод-	
электролит ТОТЭ	
Т.Б. Шойнхорова, М.П. Попов, О.А. Савинская, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый	
Разработка анодного материала на основе первоскита SrFe <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3-d</sub> для	151
твердооксидных топливных элементов	
Е.П. Антонова, Д.И. Бронин	
Электроперенос и кинетика электродных процессов в системе	152
$(H_2+H_2O+Ar), Pt La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-d}$	
Е.А. Астафьев	
Использование нового высококачественного потенциостата-	152
гальваностата Р-50Х в разработке твердополимерных топливных	155
элементов и компонентов для них	
В.В. Данилова, О.С. Каймиева, М.В. Морозова, Е.С. Буянова	
Получение, структура и физико-химические свойства твердых растворов	155
$La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Me_yO_{3\pm d}$ (Me = Cu, Ni; x=0.0-0.5, y=0.0-0.2)	
А.О. Краснова, А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова	
Катод водородного топливного элемента с модифицированными	157
структурой и гидрофобностью	
Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров	150
Исследование кинетики ионного обмена H+/Na+ полисурьмяной кислоты	139

Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров	
Диэлектрические потери и протонная проводимость полисурьмяной	
кислоты	
А.Г. Иванова, О.А. Загребельный, Д.С. Топильский, О.А. Шилова, И.Ю.	
Кручинина	162
Разработка протонпроводящяго нанокомпозита на основе полисульфона	105
для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов	
С.Е. Никитин, О.И. Коньков, А.В. Бобыль, Е.И Теруков, С.В. Тимофеев,	
И.Н. Трапезникова	
Методика определения микроколичеств переходного металла и диоксида	
кремния на поверхности кремния с помощью сенсоров на основе	
перфторированных мембран	
И.В. Архангельский, В.П. Тарасов, О.В. Кравченко, М.В. Соловьев,	
Б.М. Булычев, Ю.А. Добровольский	166
ЯМР исследование дигидрата боргидрида натрия	
В.В. Гринько, В.С. Бежок, Н.В. Лапин	
Сравнение эффективности объемного и микроканального реакторов при	167
низкотемпературной воднопаровой конверсии этанола	
М.В. Цветков, О.В.Кравченко, М.В.Соловьев, Ю.А.Добровольский	169
Термогидролиз боргидрида натрия при повышенном давлении	108

### Электрохимические технологии как основа нового технологического уклада в энергетике.

#### С.П. Филиппов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических исследований Российской академии наук (ИНЭИ РАН) г. Москва, 117186, ул. Нагорная, д 31, к.2

В докладе представлены результаты технико-экономических и маркетинговых исследований долгосрочных перспектив применения в России энерго- установок на базе топливных элементов.

#### Источник тока на основе энергетической установки с электрохимическим генератором на твердооксидных топливных элементах для электроснабжения объектов магистральных газопроводов.

#### С.М.Доросев, А.Ф.Емельянов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина» 456770, г. Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, 13

В докладе кратко приведены основные результаты проведенных исследований «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина» по разработке и испытаниям твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), батарей ТОТЭ и энергетических установок (ЭУ) на их основе.

Представлена проводимая в настоящее время ОКР «Разработка источника тока на основе твёрдооксидных топливных элементов мощностью 1,5 кВт для электроснабжения объектов магистральных газопроводов. Источник тока на основе ТОТЭ». Заказчик ОКР - ООО «Газпром трансгаз Екатеринбург», г. Екатеринбург.

Цель разработки - создание источника тока (ИТ), работающего на природном газе и воздухе, в полностью автоматическом режиме, экологически безопасного и отвечающего требованиям эксплуатации на объектах ОАО «Газпром».

Назначение ИТ – электроснабжение объектов магистральных газопроводов установленной мощностью до 1500 Вт в местах отсутствия централизованного электроснабжения, посредством прямого преобразования химической энергии природного газа в электрическую энергию.

В результате выполненных работ разработан, изготовлен и испытан опытный образец энергетической установки с электрохимическим генератором (ЭХГ) на твердооксидных топливных элементах, изготовлено блочно-комплектное контейнерное устройство (БККУ) – модульный каркасный контейнер, содержащий системы технических средств и газорегуляторного оборудования, обеспечивающий размещение, антивандальное укрытие и функционирование ЭУ с ЭХГ на ТОТЭ в условиях эксплуатации для обеспечения электроэнергией объектов магистральных газопроводов.

Предварительные испытания, опытно-промышленная эксплуатация, приемочные испытания ИТ на объекте заказчика с использованием реальных нагрузок планируются к проведению во втором полугодии 2015 года.

#### <u>29 июня 2015 года</u>

#### Блочно-комплектная автономная стационарная энергоустановка на базе топливных элементов с протонообменной мембраной для нужд инфраструктуры газового комплекса.

#### С.А.Живулько, А.Р.Урусов

Филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии» ФГУП «Крыловский государственный научный центр», 196128, Санкт-Петербург, ул.Благодатная, д.6, mail: <u>szhivulko@mail.ru</u>

По мере истощения запасов топлива и ухудшения экологической ситуации человечество все большее внимание уделяет экологическому и экономическому аспектам производства электрической энергии. В этом смысле, энергетические установки на топливных элементах представляются достаточно перспективными. Данным фактором обусловлена важность ОКР, предусматривающей разработку российской технологии создания батарей топливных элементов с протонообменной мембраной и энергоустановок на их основе, выполненной филиалом «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр».

Использование энергоустановок на топливных элементах, разработанных с учетом указанных технологий, может быть рентабельным, т.к. в настоящее время для энергообеспечения удаленных участков газопроводов используются дорогостоящие импортные газотурбинные генераторы «ОРМАТ», удельная стоимость которых за киловатт установленной мощности в несколько раз выше.

С целью промышленного внедрения в качестве источника электроснабжения линейных потребителей магистральных газопроводов и ГРС (ГРП) совместно с ОАО «НИПОМ» был реализован проект по созданию блочно-комплектной энергоустановки. При этом использовался созданный ранее филиалом «ЦНИИ СЭТ» научно-технический задел.

Основной функцией энергоустановки является снабжение внешних потребителей электроэнергией следующих параметров:

- вид тока однофазный переменный с частотой 50 Гц;
- напряжение 220-230 B;
- номинальная электрическая мощность с учетом электроэнергии на собственные нужды 5,0 кВт;
- полезная электрическая мощность не менее 3,0 кВт;
- максимальная электрическая мощность с учетом электроэнергии на собственные нужды 10,0 кВт.
- Энергоустановка включает в себя:
- батареи топливных элементов с протонообменной мембраной;
- систему подготовки и подачи топлива, включая конвертор;
- систему подготовки и подачи окислителя;
- систему термостатирования;
- систему пожаровзрывобезопасности, включая контур инертного газа и средства газового анализа атмосферы;
- систему преобразования и коммутации электроэнергии;
- систему автоматического управления и контроля.

Конструктивно энергоустановка подразделяется на два функциональных блока: блок топливного процессора и энергетический блок. Система управления и система преобразования объединены в отдельный конструктив.

Реализованная функциональная схема энергоустановки приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Функциональная схема автономной стационарной энергоустановки

Основными элементами энергетического блока являются две батареи топливных элементов (ТЭ) с протонообмеными мембранами. Каждая батарея состоит из двух модулей по 42 ТЭ. Конструкция батареи представляет собой агрегатированный блок, также включающий в себя конденсатор-увлажнитель воздуха. Конденсатор-увлажнитель предназначен для обеспечения рекуперации тепла и влаги от катодного газа к поступающему на батарею воздуху. Параметры батареи ТЭ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры батареи ТЭ

Наименование параметра	Значение
1 Выходная электрическая мощность, кВт	5
2 Напряжение, В	54
3 Ток, А	93
4 Удельный расход водорода, г/кВт·ч	60
5 КПД электрохимического преобразования водорода	0,5
6 Активная площадь ТЭ, см <sup>2</sup>	330
7 Габариты активной площади ТЭ, длина×ширина, мм	300×110

Элементом, обеспечивающим получение продукционного водорода для ТЭ, является конвертор природного газа, входящий в состав блока топливного процессора. Технические решения, заложенные при создании конвертора, основываются на концепции совместного использования технологии паровой конверсии и доочистки синтез-газа в узле мембранного выделения водорода на основе палладиевых сплавов.

Термодинамические расчеты показали, что реально достижимая эффективность топливного процессора 80 %, а КПД энергоустановки 34 %.

В настоящее время в филиале «ЦНИИ СЭТ» выполняется работа по усовершенствованию блочно-комплектной энергоустановки. Одним из инновационных решений является создание конвертора природного газа повышенной эффективности с отбором водорода непосредственно из зоны конверсии.

Результаты выполненных на данном этапе работ подтвердили правильность закладываемых технических решений при создании энергоустановок на базе ТЭ с протонообменной мембраной. В целом реализация данного проекта вызывает повышенный интерес со стороны Заказчиков газовой отрасли.

#### <u> 29 июня 2015 года</u>

#### Твердооксидные топливные элементы планарной конструкции и энергоустановки на их основе.

#### С.И.Бредихин

#### ИФТТ РАН, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2

Современные ТОТЭ представляют собой сложные многослойные структуры, в которых каждый из функциональных слоев даёт вклад в полное сопротивление элемента. Полное сопротивление отдельных ТОТЭ состоит из сопротивления катода, анода и анион проводящей мембраны. Поэтому уменьшение внутреннего сопротивления ТОТЭ за счет перехода к более тонким мембранам анионных проводников не является достаточным условием для снижения полного внутреннего сопротивления ТОТЭ. Для создания эффективно работающих ТОТЭ необходимо минимизировать сопротивления электродов через оптимизацию состава, микроструктуры и толщины. Переход на многослойные структуры позволяет уменьшить сопротивление электродов. Для производства многослойных электродов ТОТЭ планарной конструкции хорошо зарекомендовал себя простой, технологичный и воспроизводимый метод трафаретной печати.

В работе рассмотрены:

• приготовление функциональных и токосъемных катодных и анодных паст, используемой для нанесения многослойных электродов ТОТЭ планарной конструкции и определяен порядок работы и последовательность операций на всех этапах приготовления паст;

• изготовление ТОТЭ планарной конструкции методом трафаретной печати и определен порядок работы и последовательность операций на всех этапах изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ);

• моделирование системы газораспределения, температурных полей и распределения токов в батареях ТОТЭ размером 50х50 мм<sup>2</sup> при разных режимах электрической нагрузки;

• конструкция биполярных пластин, играющих роль токовых коллекторов и обеспечивающих газораспределение в ТОТЭ планарной конструкции;

• характеристики защитных покрытий токовых коллекторов и представлены результаты длительных ресурсных испытаний защитных покрытий.

### Получение реформата из углеводородов, спиртов и эфиров: на пути к мультитопливному процессору.

#### П.В. Снытников<sup>1,2</sup>, <u>В.А.Собянин<sup>2</sup></u>

<sup>1</sup>Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5 <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул.Пирогова, д.2 mail: pvsnyt@catalysis.ru

Последние два десятка лет были ознаменованы интенсивными исследованиями по разработке и созданию опытных образцов компактных, эффективных и надежных топливных процессоров – генераторов синтез-газа и водорода. Предполагается, что такие топливные процессоры станут неотъемлемой частью энергоустановок на основе топливных элементов как для стационарного применения, так и для различных мобильных приложений. В основе действия этих процессоров лежат каталитические процессы превращения различных типов топлив в синтез-газ (водородсодержащие смеси) с последующим проведением выделения / конверсии его компонентов, препятствующих эффективному протеканию электрохимического окисления водорода в топливном элементе.

Перспективным сырьем для получения водородсодержащих смесей являются спирты (метанол, этанол), эфиры, легкие углеводороды (метан, пропан-бутановые смеси), бензиновые и дизельные фракции, биодизель. До последнего времени работы в области разработки топливных процессоров в основном были направлены на создание устройств, позволяющих проводить конверсию какого-либо одного вида топлив.

Наиболее апробированные на сегодняшний день низкотемпературные топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной типа Nafion [1] предъявляют повышенные требования к составу водородсодержащей смеси, используемой в качестве топлива (в первую очередь, к содержанию монооксида углерода). Это, как следствие, приводит к достаточно сложной схеме ее получения. Из-за этого при смене исходного типа топлива существенному изменению подвергается вся схема проведения конверсии, ключевым местом которой является первичный реформинг топлива в синтез-газ. Причем каждый вид топлива для обеспечения его полной конверсии требует использования катализатора, подчас, строго индивидуального состава.

При использовании высокотемпературных топливных элементов на основе твердооксидных кислородпроводящих электролитов требования к топливу и его подготовке невысоки. В качестве топлива могут использоваться как смеси с высоким содержанием СО, так и смеси с достаточно высоким содержанием неконвертированного исходного топлива. Благодаря этому нет жесткой необходимости добиваться полной конверсии исходного топлива в каталитическом реформере, что позволяет подобрать параметры проведения процесса и состав катализатора для проведения конверсии более чем одного типа топлива в относительно близких реакционных условиях. Более того, получаемые топливные смеси могут быть использованы не только в разрабатываемых энергоустановках на основе высокотемпературных топливных элементов, но и как топливо в привычных и более распространенных энергоустановках, например, на основе газопоршневых двигателей внутреннего сгорания, газовых турбинах. Это позволяет создавать достаточно универсальные энергоустановки с возможностью работы на нескольких типах топлив.

В наших предыдущих работах [2,3] идеология получения водородсодержащего газа из синтетического, возобновляемого и традиционного углеводородного сырья в мультитопливном процессоре была успешно продемонстрирована на примере проведения процессов паровой конверсии спиртов (метанола, этанола) и диметилового эфира и паровой конверсии углеводородов. В данной работе объединены результаты последних нескольких лет исследований по дальнейшей реализации концепции мультитопливного процессора и всестороннему изучению реакций получения водородсодержащего газа из С1-кислородсодержащих соединений (метанола. диметилового эфира, диметоксиметана)

#### <u> 29 июня 2015 года</u>

на одном типе катализатора в близких реакционных условиях. Другая часть посвящена исследованиям конверсии смесей углеводородов: природного газа, дизельного топлива. пропан-бутановых смесей, попутных нефтяных газов. Выбор данных видов углеводородного сырья обусловлен их повсеместным применением в качестве топлива в газодизельных поршневых двигателях внутреннего сгорания и газовых турбинах. Создание единого процессора для конверсии этих видов топлив позволит в дальнейшем уже имеющуюся инфраструктуру задействовать для внедрения энергоустановок на основе топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Литература

[1] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi «Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp.9349-9384 (2010).

[2] P.V. Snytnikov, S.D. Badmaev, G.G. Volkova, D.I. Potemkin, M.M. Zyryanova, V.D. Belyaev, V.A. Sobyanin «Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications» *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, pp.16388-16396 (2012).

[3] M. M. Zyryanova, S. D. Badmaev, V. D. Belyaev, Yu. I. Amosov, P. V. Snytnikov, V. A. Kirillov, and V. A. Sobyanin «Catalytic Reforming of Hydrocarbon Feedstocks into Fuel for Power Generation Units» *Catalysis in Industry*, Vol. 5, No. 4, pp. 312–317 (2013).

#### Практическое применение процесса паровоздушной конверсии природного газа в энергоустановках малой мощности на основе топливных элементов.

#### <u>Д.С.Руделев</u>, М.В. Нечаев

#### ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Москва, Онежская ул., д. 8 mail: vodorod63@mail.ru

В работе представлены опытные данные по применению процесса паровоздушной конверсии природного газа в энергоустановках на основе твердополимерных (ТПТЭ) и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В составе энергоустановок на основе ТПТЭ и ТОТЭ экспериментально отработаны параметры работы топливных процессоров в автоматическом режиме при переменной электрической нагрузке. При этом подтверждена стабильность процесса паровоздушной конверсии природного газа в автотермическом режиме без использования внешнего источника воды.

Принятая концепция модульной конструкции топливного процессора с низкой интеграцией агрегатов обеспечивает гибкость технологической схемы, ремонтопригодность, возможность модернизации и повышения надежности дублированием. Вместе с тем модульная схема накладывает ограничения на величину максимального КПД и минимальное время запуска.

В энергоустановке на основе ТОТЭ применена технологическая схема топливного процессора, включающая реакторы паровоздушной конверсии метана и каталитического окисления анодного газа. Для энергоустановки на основе ТПТЭ к ней добавляются реакторы низкотемпературной конверсии СО и селективного окисления СО. В обеих схемах использованы низкотемпературная очистка от соединений серы, рекуперация теплоты сжигания анодного газа для получения водяного пара и рекуперация теплоты водородсодержащего газа для подогрева исходной парогазовоздушной смеси.

Работа топливного процессора в энергоустановке на основе ТПТЭ оптимизировалась для обеспечения концентрации СО в водородсодержащем газе на уровне 10 ppm. В ходе испытаний выявлена нецелесообразность использования данной схемы для работы с ТПТЭ по причине сложности автоматизации переходных режимов, характеризующихся высокой концентрацией СО в водородсодержащем газе.

Топливный процессор в энергоустановке на основе ТОТЭ проектировался с условием обеспечения высокой концентрации водорода в получаемом газе. Найдено, что при температурах на выходе от 650 до 750  $^{0}$ С состав водородсодержащего газа близок к равновесному. Содержание водорода в газе, подаваемом на топливные элементы, составляло 35-45% об. при тепловой эффективности конверсии около 85% (по низшей теплоте сгорания водорода). Диапазон производительности процессора по природному газу составил от 0,5 до 3 м<sup>3</sup>/ч. Коэффициент использования топлива в электрохимическом генераторе на основе ТОТЭ с данным топливным процессором составил 55%. Достигнутая автоматизация работы относительно проста и надежна. В результате проведенных работ определены пути дальнейшего совершенствования данной схемы с целью сокращения времени разогрева и повышении КПД при сохранении требований к безопасности и надежности при эксплуатации.

#### <u>29 июня 2015 года</u>

# Возможности Фонда "Сколково" по поддержке инновационных проектов. Успешные примеры в области электрохимии.

#### <u>О.Е. Перцовский</u>

#### Операционный директор Кластера энергоэффективных технологий Фонда "Сколково"

Представлены возможности Фонда "Сколково" по поддержке инновационных проектов и процедура получения статуса Участника Сколково. Представлены критерии отбора проектов и приведены примеры успешных проектов в области электрохимии

### Корректировка функциональных характеристик кислородных мембран для парциального окисления метана.

### <u>М.В.Патракеев</u>, А.А.Марков, О.В. Меркулов, О.Н.Леонидова, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников

#### ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 mail: patrakeev@ihim.uran.ru

Работа направлена на поиск материалов кислородных мембран для парциального окисления метана (ПОМ) с улучшенными функциональными свойствами. В качестве наиболее важных характеристик рассматривались кислородная проницаемость, стабильность в восстановительных условиях, термическое и химическое расширение. За основу взяты феррит стронция  $SrFeO_{3-\delta}$  и феррит лантана-стронция  $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ , демонстрирующий наилучшие транспортные характеристики в ряду  $La_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ [1].

Оксилы  $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  и  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  синтезировали твердофазным методом и аттестовали методом рентгеновской дифракции, термогравиметрии и Измерение содержания кислорода методом кулонометрического дилатометрии. титрования и измерение электропроводности оксидов выполняли в интервале парциальных давлений кислорода в газовой фазе от 10<sup>-19</sup> до 0.5 атм при температурах 750-950 °C. Дополнительные измерения электропроводности при крайне низких парциальных давлениях кислорода проводили с целью определения предела стабильности оксидов. Резкое уменьшение проводимости при понижении активности кислорода указывало на химический распад оксида. Результаты кулонометрического титрования использовали для определения парциальных термодинамических функций кислорода в зависимости от содержания кислорода в оксиде. Данные измерений электропроводности использовали для определения парциальных вкладов электронных носителей *п*-и *p*-типа и ионов кислорода в перенос заряда и оценки кислородной проницаемости материалов.

Обсуждается влияние различных катионов на кислородный и электронный транспорт в ферритах, на их стабильность в восстановительных условиях и химическое расширение. Установлено, что физико-химические свойства этих материалов в значительной мере определяются локальной кислородной координацией замещающего катиона. Показано, что замещение железа другими катионами оказывает комплексное влияние на характеристики материалов кислородных мембран, поэтому попытка улучшить одну характеристику часто приводит к ухудшению других. Таким образом, необходимый комплекс функциональных свойств может быть достигнут как компромиссное решение, адаптированное к условиям работы кислородных мембран в конкретном реакторе ПОМ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-08-96060).

<u>Литература</u>

[1] M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov and K.R. Poeppelmeier. Electron/hole and ion transport in  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  J Solid State Chem., vol.172, 219-231, (2003).

# Смешанная проводимость и стабильность перовскитоподобных $(La_{0.5}A_{0.5})_{0.95}Fe_{0.5}Cr_{0.5}O_{3-\delta}, La_{0.5}A_{0.5}Fe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ и $La_{0.5}A_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ (A=Ca,Sr,Ba).

**В.А.Колотыгин<sup>1</sup>**, Е.В. Ципис<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>3</sup>, В.В.Хартон<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 <sup>2</sup>Центр технологии механики и автоматизации, Университет Авейро, 3810-193, Португалия

<sup>3</sup>ИХТТ УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91 <sup>4</sup>Факультет материалов и инжиниринга керамики, Университет Авейро, 3810-193, Португалия

mail: kolotygin@issp.ac.ru

Сравнительно высокий уровень кислород-ионного переноса в перовскитоподобных фазах на основе ферритов и манганитов позволяет рассматривать данные материалы в качестве основы для композиционных электродов ТОТЭ и мембран для каталитического окисления углеводородов. Существенным недостатком данных материалов является относительно низкая фазовая и структурная стабильность в восстановительных средах, а также высокое термохимическое расширение. Указанные недостатки могут быть в значительной степени быть путем введения в В-подрешетку катионов, степень окисления которых слабо меняется в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. В данной работе были проведены сравнительные исследования функциональных свойств твердых растворов (La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>)<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>, La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> и La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (A = Ca, Sr, Ba; x = 0 - 0.5).

Показано, что стабильность перовскитов La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> хорошо коррелирует с фактором толерантности, который, в свою очередь, определяется радиусом катионадопанта в A-подрешетке и степенью окисления B-катионов. Высокая устойчивость фаз CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaCrO<sub>4</sub> и BaCrO<sub>4</sub> в окислительных условиях затрудняет образование однофазных материалов в системе (La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>)<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>. Однако для A = Ca уровень примесей низок, что обеспечивает значительный уровень электронной проводимости, сравнимой с проводимостью некоторых ферритов без заместителей в B-подрешетке.

Электропроводность твердых растворов  $La_{0.5}A_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  уменьшается при увеличении радиуса катиона допанта как в окислительных, так и в восстановительных условиях. С другой стороны, образование кислородных вакансий, более существенное для Ва-содержащих материалов, приводит к возникновению области доминирующей электронной проводимости *n*-типа. Подобное поведение является характерным для большинства перовскитоподобных ферритов, где, однако, максимальная смешанная ионно-электронная проводимость наблюдается при замещении стронцием.

Для материалов, содержащих не менее 50% титана или хрома в В-подрешетке, коэффициенты термического расширения составляют  $(13.0 - 13.5) \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> в температурном интервале 973 - 1023 К и, как правило, увеличиваются при повышении среднего радиуса А-катионов. Для титан-содержащих манганитов и ферритов дилатометрические кривые близки к линейным, что свидетельствует о низком уровне химического расширения, обусловленного выходом кислорода из кристаллической решетки. Например, для La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> данная величина не превышает 0.2%.

Кислород-ионная проницаемость мембран на основе La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, лимитируемая как процессами диффузии в объеме, так и кинетикой гетерофазного обмена, имеет сравнимые значения для всех материалов. Существенно более высокий уровень ионного переноса наблюдается для La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> и других ферритов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор 14.В25.31.0018) и РФФИ (грант 13-03-12409).
# Модифицирование катодных материалов для ТОТЭ на основе Ln<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Ln=La, Pr).

# <u>Л.М.Колчина<sup>1</sup></u>, Н.В.Лысков<sup>2</sup>, Г.Н.Мазо<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3 <sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, ул. Акад. Семенова, д.1 *e-mail: Ludmila.Kolchina@yandex.ru* 

В настоящей работе рассмотрены различные подходы к модификации катодных материалов на основе  $Ln_2CuO_4$ , где Ln = La или Pr, связанные, в первую очередь, с изучением влияния изо-  $(La^{3+}\leftrightarrow Pr^{3+})$  и гетеровалентного  $(La^{3+}/Pr^{3+}\leftrightarrow Sr^{2+}, Ce^{4+})$  замещения Ln-катиона на изменение структурных и электрохимических свойств сложных купратов.

Твердофазным методом были синтезированы ряды твердых растворов следующего состава: La<sub>1.8-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sr<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub> ( $0 \le x \le 0.4$ ); La<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $0 \le x \le 0.4$ ); Pr<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $0 \le x \le 1$ ), и Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $0 \le x \le 0.2$ ), относящиеся к двум различным структурным типам (Т и Т' соответственно). Фазовый состав и микроструктура полученных соединений были исследованы методами рентгеновской порошковой дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Проводимость образцов была измерена четырехконтактым методом на постоянном токе в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Изучение электрокаталитической активности полученных купратов в реакции восстановления кислорода проводили методом импедансной спектроскопии в области рабочих температур ТОТЭ (500-900°С). Для этого были приготовлены симметричные электрохимические ячейки «электрод/электролит/электрод», где в качестве электролита был использован Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC), а электродами являлись материалы на основе купратов.

Основные результаты представленного исследования включают комплексную характеризацию электропроводящих свойств купратов, а также исследование их термомеханической и химической совместимости с материалом твердого электролита GDC. Анализ зависимости поляризационного сопротивления от температуры и парциального давления кислорода позволил установить скорость-определяющие стадии реакции восстановления кислорода на границе электрод/электролит для различных типов электродных материалов. Исходя из полученных данных, определены наиболее перспективные материалы для их дальнейшего исследования в качестве катодных материалов ТОТЭ, а также выявлены факторы, обуславливающие наилучшие электрохимические характеристики рассматриваемых материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-38-20247), Сколковского института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.

# Допированные самарием никелаты-кобальтиты празеодима и нанокомпозиты на их основе.

# В.А.Садыков<sup>1,2</sup>, <u>Н.Ф.Еремеев<sup>1</sup></u>, Д.Г.Аманбаева<sup>1,3</sup>, Ю.Е.Фёдорова<sup>1,4</sup>, Е.М.Садовская<sup>1</sup>, В.С.Музыкантов<sup>1</sup>, А.С.Бобин<sup>1,2</sup>, В.В.Пелипенко<sup>1,3</sup>, Т.А.Кригер<sup>1</sup>, А.В.Ищенко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск, ул.Пирогова, д.2 <sup>3</sup>Новосибирский Государственный Технический Университет, 630073, Новосибирск,

пр.К.Маркса, д.20

<sup>4</sup>Новосибирский Государственный Педагогический Университет, 630126, Новосибирск, ул.Вилюйская, д.28

mail: sadykov@catalysis.ru

Традиционные материалы катодов твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе допированных Sr манганитов, ферритов и ферритов-кобальтитов лантана позволяют получить невысокие значения удельной мощности в области средних температур (СТ), а также склонны к взаимодействию с материалом электролита с образованием изолирующих слоёв и неустойчивы к карбонизации, что приводит к падению мощности. Отсутствие Sr и замена La на катион меньшего радиуса (Pr, Sm) позволяют избежать данных проблем, в частности, никелаты-кобальтиты Pr и нанокомпозиты на их основе показали себя перспективные катодные материалы СТ ТОТЭ [1]. Настоящая работа посвящена исследованию структуры, подвижности и поверхностной активности кислорода допированных Sm никелатов-кобальтитов Pr и нанокомпозитов на их основе.

Перовскитоподобные (P)  $Pr_{1-x}Sm_xNi_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$  (PSNC, x = 0 - 0,3) и флюоритоподобный (F)  $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$  (YDC) оксиды были получены модифицированным методом Пекини и спечены при 700 °C в течение 5 ч. Нанокомпозиты PSNC – YDC были синтезированы методом ультразвукового диспергирования в изопропаноле. Затем PSNC и PSNC – YDC были спечены при 800 – 1300 °C в течение 2 ч. Полученные материалы были охарактеризованы РФА и ПЭМ с EDX-анализом. Динамика удаления кислорода была изучена методом термопрограммированной десорбции (ТПД O<sub>2</sub>). Подвижность и поверхностная активность решёточного кислорода были изучены методами изотопного обмена кислорода с <sup>18</sup>O<sub>2</sub> и C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> в закрытом и проточном (метод SSITKA) реакторах в термопрограммированном режиме (ТПИО).

Исходя из данных РФА, для образцов PSNC, спечённых при  $\leq 1100$  °C, основной фазой является орторомбический P, параметры решётки которого не определяются по причине наложения рефлексов. Для образцов, спечённых при  $\leq 1000$  °C, присутствует примесь кубической Fm-3m фазы с параметром решётки ~ 5,450 Å, состав которой, исходя из данных EDX-анализа, Pr<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.1</sub>(Ni,Co)<sub>0.3</sub>O<sub>2-δ</sub>. Содержание этой примеси уменьшается с увеличение температуры спекания. Для образцов, спечённых при  $\geq 1200$  °C, основной фазой являлся гомолог Раддлсдена – Поппера состава Pr<sub>3.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>10+δ</sub> (Puc. 1). Для композитов, спечённых при  $\leq 900$  °C, характерно наличие двух фаз (P и F). При более высоких температурах спекания ( $\geq 1100$  °C) происходит сильное перераспределение катионов между фазами, в результате чего катионы фазы P в основном переходят в фазу F (параметр решётки 5,417 Å). Имеет место незначительная сегрегация NiO. Содержание Sm существенно не влияет на общую картину фазового состава как для PSNC, так и для PSNC – YDC.



Рисунок 1. Дифрактограммы образцов  $Pr_{0,9}Sm_{0,1}Ni_{0,5}Co_{0,,5}O_{3-\delta}$ , спечённых при разных температурах. ^ – перовскит  $Pr_{0,9}Sm_{0,1}Ni_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$ , \* – кубический  $Pr_{0,6}Sm_{0,1}Ni_{0,15}Co_{0,15}O_{2-\delta}$ ,  $\vee$  – гомолог Раддлсдена – Поппера  $Pr_{3,5}Sm_{0,5}Ni_{1,5}Co_{1,5}O_{1+\delta}$ , # – NiO,  $\Downarrow$  – пластилин.

Исходя из данных ТПД О<sub>2</sub>, для PSNC характерно наличие нескольких пиков десорбции в области низких и средних температур (400 – 600 °C), соответствующих  $\alpha$ -(E<sub>a</sub> ~ 50 кДж/моль) и  $\beta_i$ -кислороду (E<sub>a</sub> ~ 70 – 150 кДж/моль). Основной пик десорбции приходится на область высоких температур (880 °C) и соответствует  $\gamma$ -кислороду (E<sub>a</sub> ~ 200 кДж/моль). Для композитов PSNC – YDC характерно наличие двух пиков десорбции. Основной пик (T<sub>max</sub> ~ 400 °C, E<sub>a</sub> ~ 100 кДж/моль) соответствует каналу быстрой диффузии по P-F межфазным границам и допированному Pr и Sm флюориту. Малоинтенсивный пик (T<sub>max</sub> ~ 880 °C, E<sub>a</sub> ~ 50 кДж/моль) соответствует разупорядоченному P. Стоит отметить, что увеличение содержание Sm и увеличение температуры спекания снижают скорости десорбции.

Исходя из данных ТПИО с <sup>18</sup>O<sub>2</sub> и C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, и PSNC, и PSNC – YDC характеризуются трёхатомным механизмом обмена с константой  $k_{ex} \sim 10^{-7}$  см/с при 700 °C. С точки зрения объёмной диффузии кислорода, для PSNC характерно доминирование канала медленной диффузии (D<sub>0</sub> ~ 10<sup>-9</sup> см<sup>2</sup>/с при 700 °C), а для PSNC – YDC – канала быстрой диффузии (D<sub>0</sub> ~ 10<sup>-7</sup> см<sup>2</sup>/с при 700 °C).

Таким образом, допирование Sm никелатов-кобальтитов празеодима негативно влияет на общую подвижность кислорода при высоком его содержании, что демонстрирует уникальную роль празеодима в таких перовскитах. PSNC с невысоким содержанием Sm являются перспективными материалами для катодов CT ТОТЭ и кислородпроводящих мембран.

<u>Литература</u>

[1] V. Sadykov, N. Eremeev, G. Alikina, et al, «Oxygen mobility and surface reactivity of  $PrNi_{1-x}Co_xO_{3+\delta} - Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$  cathode nanocomposites», Solid State Ionics, vol.262, 707-712, (2014).

# Структура и свойства кристаллов твердых электролитов на основе ZrO<sub>2</sub>, стабилизированных Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<u>А.В.Кулебякин<sup>1</sup></u>, С.В.Серяков<sup>2</sup>, М.А.Борик<sup>1</sup>, С.И.Бредихин<sup>3</sup>, , И.Е. Курицына<sup>3</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, Ф.О.Милович<sup>2</sup>, В.А.Мызина<sup>1</sup>, Н.Ю.Табачкова<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва <sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет " МиСиС", Москва

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

Использование твердых электролитов на основе диоксида циркония, легированного оксидом скандия приводит к получению материалов с повышенной ионной проводимостью. Электролитические мембраны из такого материала позволяют существенно понизить рабочую температуру электрохимического устройства, что весьма важно для увеличения ресурса эксплуатации и надежности электрохимических реакторов, таких как твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), электролизеров, сенсоров. Проблемой этих материалов является стабильность характеристик при рабочих температурах, что может быть связано как с фазовыми превращениями, так и с высокотемпературной рекристаллизацией керамики. При стабилизации только оксидом скандия деградацию проводимости связывают с фазовым переходом кубической фазы в ромбоэдрическую, которая является стабильной при температурах<650<sup>0</sup>C[1]. Было показано, что солегирование твердых растворов оксидами иттрия и церия позволяет получать более стабильные кубические твердые растворы с высокой проводимостью[2].

В настоящей работе методом направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере были выращены кристаллы твердых растворов ZrO<sub>2</sub>-(6-11) мол% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0-3) мол%У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Был использован холодный контейнер диаметром 130 мм, вес наплавленного материала составлял 4-5 кг, скорость кристаллизации 10 мм/ч, скорость охлаждения слитка закристаллизованного расплава от температуры расплава(~3000°C) до 1000°C составляла 180...200<sup>0</sup>С/мин, а далее до комнатной температуры - 25<sup>0</sup>С/мин. Для исследования кристаллов был использован комплекс методов. Фазовый анализ проводили методами РФА и с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Микроструктуру кристаллов исследовали методом просвечивающей и сканирующей электронной и оптической микроскопии. Химический состав кристаллов определяли рентгенофлюоресцентным микрозондовым анализом. Исследованы зависимость однородности химического и фазового состава от состава исходного расплава. Были определены физико-химические характеристики кристаллов: плотность, микротвердость, трещинностойкось. Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 450°C -900°C с шагом  $50^{\circ}$ С в частотном диапазоне 1Гц-5МГц.

Показано, что в отличие от керамических материалов в кристаллах ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без содержания со-легирующего оксида иттрия стабилизации кубической структуры не происходит. Определена область составов ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяющих выращивать монофазные кубические, оптически однородные кристаллы. Проведена оптимизация составов кристаллов с кубической структурой, обладающих наиболее высокой проводимостью.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант №14-29-04081 Литература

- H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, β-cubic phase transition of scandiadoped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering, J. Appl. Phys. 91, 2002, pp. 6493
- T.I. Politova, J.T.S. Irvine, Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells—influence of yttria content in system (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>(11-x</sub>)(ZrO<sub>2</sub>)<sub>89</sub>, Solid State Ionics V. 168, 2004, pp. 153–165

# Осаждение и электропроводность плёнок электролита CaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> на пористых композитных электродах CaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> / SrTi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>.

А.Ш. Халиуллина<sup>1</sup>, <u>В.М.Куимов<sup>2</sup></u>, А.С.Фарленков<sup>2</sup>, С.В. Плаксин<sup>2</sup>, Л.А. Дунюшкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>УРФУ имени первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д.19 <sup>2</sup>ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20 mail: kvazighaboid@yandex.ru

Разработка твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с тонкоплёночным протонным электролитом имеет практический интерес. Использование плёночного электролита позволит уменьшить рабочие температуры, минимизировать размеры электрохимических устройств. Цирконаты щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) обладают высокой химической и термической устойчивостью [1], протонной, кислород-ионной, а так же дырочной проводимостью [2,3], и поэтому являются перспективными материалами

для применения в водородных датчиках, электролизёрах и в качестве электрохимических мембран ТОТЭ [4].

Для применения в твердооксидных топливных элементах пленка электролита

должна быть газонепроницаемой для предотвращения

неэлектрохимического натекания газообразных топлива и окислителя, а несущий электрод пористым для

обеспечения доступа топлива и окислителя к электролиту.

Цель данной работы: Получение плёнок  $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$  на пористом несущем электроде  $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3/SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$  из растворов прекурсоров, исследование их микроструктуры и электропроводности.

Для приготовления пористых подложек были получены порошки SrTi<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> твёрдофазным методом и



Рис.1. Микрофотография плёнки CaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>

 $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$  по методу Печини. Порошки смешивали в соотношении 50:50, запрессовывали в таблетки при давлении 800 кг/см<sup>2</sup> и обжигали на воздухе при 1350<sup>0</sup>C 2 часа. Открытая пористость полученной керамики составила 25%.

Плёнки CaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> получали методом осаждения из растворов неорганических солей в этаноле с помощью центрифугирования. Нанесённое покрытие высушивали и синтезировали на воздухе при 1000°С с выдержкой в печи 2 часа. Для получения вязких плёнкообразующих растворов вводили загуститель поливинилбутираль (ПВБ) или диэтаноламид кокосового масла (ДАКМ). Процедуру нанесения плёнки повторяли 10 раз. Аттестацию плёнок проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Электропроводность пленок исследовали методом импеданса в сухом воздухе (рH<sub>2</sub>O=0,04 кПа) в интервале температур 25-700<sup>0</sup>С.

Согласно данным РФА плёнки  $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$  являются однофазными. По данным СЭМ, микроструктура плёнок зернистая с размером зерна 50 - 100 нм. Введение добавки ПВБ способствовало получению равномерного сплошного плёночного покрытия. Электропроводность плёнок  $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$  при  $600^0$ С в сухом воздухе составляет  $8*10^{-7}$  См/см, что согласуется с литературными данными для керамического  $CaZr_{0.9}Y_{0.05}O_3$  [5].

Данное исследование показало, что микроструктура и качество нанесенного плёночного покрытия зависят от вязкости плёнкообразующего раствора.

Электропроводности плёнок CaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>, полученных из растворов с добавкой ПВБ или ДАКМ практически не отличаются.

Литература

[1] J. Bao, H. Ohno, N. Kurita, Y Okuyama, N. Fukatsu, "Proton conduction in Al doped CaZrO<sub>3</sub>.", Electrochimica Acta., vol.56, N3, pp.1062-1068 (2011).

[2] K. Kobayashy, S. Yamaguchi, Y. Iguchi, "Electrical transport properties of calcium zirconate at high temperature.", Solid State Ionics., vol.108, N.1-4, pp.355-362 (1998).

[3] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki, "Proton conduction in calcium, strontium and barium zirconates.", Solid State Ionics., vol.61, N.1-3, pp.65-60 (1993).

[4] S. Hwang , G. Choi, "The effect of cation nonstoichiometry on electrical conductivity of acceptor-doped  $CaZrO_3$ .", Solid State Ionics., vol.177, N.35-36, pp.3099-3103 (2006).

[5] J. Bao, Y. Okuyama, Z. Shi, N. Fukatsu, N. Kurita, "Properties of Electrical Conductivity in Y-Doped CaZrO<sub>3</sub>.", Material Transactions., vol.53, N.5, pp.973-979 (2012).

# Электродные материалы для топливных элементов с расплавленным карбонатным электролитом.

# М.А. Конопелько, С.И. Вечерский, М.А. Звездкин, И.В. Звездкина, Н.Н. Баталов

# ИВТЭ УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20 mail: m.konopelko@inbox.ru

Топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) является перспективным источником тока, как для централизованной, так и для распределенной генерации электрической энергии. Высокая рабочая температура позволяет топливному элементу утилизировать широкий спектр углеводородных топлив, а проводимость электролита по карбонат-ионам предоставляет уникальную, по сравнению с другими типами топливных элементов, возможность селективного выделения углекислого газа, что может быть использовано, как в технологиях захвата и утилизации углекислого газа, так и для снижения выбросов углекислого газа на единицу генерируемого электричества при комбинировании РКТЭ с традиционными тепловыми электростанциями.

К настоящему времени технология РКТЭ достаточно далеко продвинулась по пути коммерциализации, однако еще остается ряд технологических вопросов требующих доработки; среди которых повышение ресурса работы электродных материалов, в первую очередь материала катода, является наиболее важным для повышения ресурса работы элемента в целом. Основными требованиями, предъявляемыми к катодному материалу, являются: коррозионная устойчивость по отношению к электролиту и окислительной атмосфере; высокая электрическая проводимость; высокая каталитическая активность в электровосстановления кислорода. Традиционный анодный реакции материал. металлический никель, в целом, обеспечивает необходимый ресурс работы, при условии введения специальных добавок, стабилизирующих структуру порового пространства анода. В настоящей работе приводятся результаты исследований перовскитоподобных оксидов  $La_{1-x}Li_{2x}(Fe_{1-y}Co_y)_{1-x}O_3$  с точки зрения требований предъявляемых к катодному материалу РКТЭ; сообщается новый метод внесения добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в анодный материал на основе металлического никеля.

Многие перовскиты редкоземельных элементов вида *RMO*<sub>3</sub> допированные ионами щелочноземельных металлов проявляют высокую электропроводность и каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Это хорошо известные материалы, кислород применяющиеся В гетерогенном катализе, проводящих мембранах, твердооксидных топливных элементах. В расплавленных электролитах, содержащих карбонат лития, данные соединения, в общем случае, не устойчивы, склонны к образованию бинарных оксидов LiMO<sub>2</sub>, причем, при допировании щелочноземельными элементами, устойчивость снижается. Однако без гетеровалентного допирования, проводимость *RMO*<sub>3</sub> перовскитов, в общем случае, не высока. Проводя исследования, мы искали ответы на вопросы: можно ли повысить электропроводность указанных соединений путем допирования ионами лития; как повлияет такое допирование на стабильность фазового состава; каково оптимальное соотношение Co/Fe с точки зрения соотношения функциональности и стоимости материала.

Синтез образцов  $La_{1-x}Li_{2x}(Fe_{1-y}Co_y)_{1-x}O_3$  проводили методом совместной кристаллизации из расплава нитратов исходных компонентов с последующим отжигом в три стадии с промежуточным размолом. Методом рентгенофазового анализа установлено образование однофазных соединений с перовскитоподобной орторомбической кристаллической решеткой типа  $LaFeO_3$  в области  $0 \le y \le 0.3$  и с ромбоэдрической кристаллической решеткой типа  $LaCoO_3$  в области  $0.8 \le y \le 1$ .

Равновесная растворимость материалов по компонентам *La*, *Co* и *Fe* не превышает  $1.8 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>,  $1.3 \times 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> и  $1.3 \times 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>соответственно в атмосфере  $O_2/CO_2 = 0.33 / 0.66$  при 923 К – рабочей температуре РКТЭ. Завышенная величина растворимости железа, вероятно, обусловлена технологическими примесями.

Растворимость материалов по компонентам удовлетворяет требованиям технологии РКТЭ. Результаты исследований стабильности фазового состава материалов в контакте с электролитом не однозначны. Установлено, что перовскитоподобная фаза стабильна при проведении поляризационных исследований пористых газодиффузионных электродов в атмосфере  $O_2/CO_2 = 0.33/0.66$ , при которых мольное соотношение катодного материала и электролита близко к единице. При исследовании электрокаталитической активности плотных электродов, когда соотношение катодного материала и электролита достигает 0.01, наблюдается образование фаз  $LiMO_2$ , при сохранении основной пероскитоподобной фазы. Допирование литием, как и повышение доли кобальта, способствуют стабилизации перовскитоподобной фазы.

Температурные зависимости удельной электропроводности всех образцов в интервале 300 - 1020 К имеют активационный характер. Величина проводимости возрастает с увеличением доли кобальта. Проводимость всех образцов  $0.8 \le y \le 1$  при 923 К превышает  $10^4$  См/м, что с запасом превышает минимальные требования РКТЭ 100 См/м. Проводимость орторомбической фазы  $0 \le y \le 0.3$  при 923 К варьируется в диапазоне 30 - 240 См/м. Допирование литием в 2 - 3 раза повышает проводимость орторомбической фазы, тогда как влияние допирования на проводимость ромбоэдрической фазы при высоких температурах незначительно.

Плотности токов обмена, измеренные на плотных образцах методом кулоностатики и импедансной спектроскопии в незагущенном  $Li_{0.68}K_{0.32}CO_3$  электролите в атмосфере  $O_2/CO_2 = 0.9 / 0.1$ , также как и электрическая проводимость, продемонстрировали прямо пропорциональную зависимость от мольной доли кобальта. Для составов  $0 \le y \le 0.3$  при 923 К токи варьируются в диапазоне 16 – 70 мА/см<sup>2</sup>, что несколько ниже плотности тока обмена традиционного катодного материала *NiO* 90 мА/см<sup>2</sup>. Токи ромбоэдрической фазы в тех же условиях составляли 250 – 420 мА/см<sup>2</sup>.

Поляризационные характеристики пористых газодиффузионных электродов измерялись в планарной трех электродной электрохимической ячейке с матричным, загущенным *γLiAlO*<sub>2</sub>, электролитом. Пористые аноды изготавливались из порошка карбонильного никеля обработанного водно спиртовым раствором нитрата алюминия. Коэффициенты использования топливной  $H_2/CO_2 = 0.8 / 0.2$ И католной  $O_2/CO_2 = 0.33 / 0.66$  газовых смесей варьировались в пределах 50 – 70 %. Для каждой комбинации электродов и матричного электролита методом титрования подбиралась оптимальная степень заполнения пор электролитом. Катоды на основе орторомбической фазы продемонстрировали поляризационное сопротивление более высокое по сравнению с традиционным *NiO*. Максимальная удельная мощность составила 120 мВт/см<sup>2</sup> при 923 К для состава у = 0.3 х = 0.075. Образцы ромбоэдрической фазы демонстрируют поляризационные характеристики аналогичные традиционному *NiO*, обеспечивая максимальную удельную мощность до 250 120 мВт/см<sup>2</sup>.

С точки зрения электропроводности, электрокаталитической активности и устойчивости по отношению к расплавленному карбонатному электролиту, ряд составов из системы  $La_{1-x}Li_{2x}(Fe_{1-y}Co_y)_{1-x}O_3$  может быть рекомендован для использования в качестве катодного материала РКТЭ. Однако эти материалы требует дополнительных исследований устойчивости по отношению к матричному загустителю  $\gamma LiAlO_2$  и долгосрочных ресурсных испытаний в составе топливного элемента.

# Автономный источник тока на основе твердооксидных топливных элементов.

<u>Д.Г. Кондратьев<sup>1</sup></u>, А.В. Фофанов<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>2</sup>, А.К. Дёмин<sup>2</sup>, С.В. Никифоров<sup>3</sup>

– ООО «Завод электрохимических преобразователей», 624130, г. Новоуральск Свердловской области, ул. Дзержинского, д.2.

e-mail: zep@novozep.ru, тел. (34370) 5-64-74, 5-70-45, факс. (34370) 5-62-69 <sup>2</sup> – ИВТЭ Уро РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 e-mail: dir@ihte.uran.ru, тел. (343) 374-50-89, 362-31-20, факс. (343) 374-59-92

<sup>3</sup> – Группа компаний «Драгоценные Металлы Урала», 620014, г. Екатеринбург, ул. 8

Mapma, 37

e-mail: sergey.nikiforov@pm-ural.com, тел. (343) 380-02-32, 5-70-45, факс. (343) 380-02-44

На ООО «ЗЭП» разработан и изготовлен автономный источник тока на основе твердооксидных топливных элементов трубчатой конструкции разработки ИВТЭ УрО РАН и АО «УралИнтех». Источник тока, мощностью 1500Вт имеет законченное исполнение и включен в состав блока-контейнера станции катодной защиты. К настоящему времени проведены предварительные испытания, включающие опытно-промышленную эксплуатацию на магистральном трубопроводе ГРС-4 (г.Екатеринбург), подтвердившие заявленные характеристики.





Рисунок 1. Станция катодной защиты с АИТ на ТОТЭ, мощностью 1500Вт.

АИТ содержит 12 батарей топливных элементов. Внешняя электрическая коммутация батарей осуществлена таким образом, чтобы общее напряжение АИТ составляло не менее 24 В (две батареи соединены в блок электрически последовательно, шесть блоков соединены параллельно).

В состав АИТ входят: батарея ТОТЭ; реактор парциального окисления (РПО); дожигатель (Д); теплообменник (ТО); корпус батареи; нагреватель; газовые магистрали; электрическая система; теплоизоляция; кожух; разъемы для связи с внешними устройствами; блок контроля и управления.

В РПО осуществляется воздушная конверсия метана, которая представляет собой высокотемпературный, каталитический процесс неполного окисления метана воздухом в присутствии специальных катализаторов конверсии. На выходе батареи ТОТЭ расположен дожигатель, в котором происходит доокисление непрореагировавших газов СО, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, в результате чего на выходе из АИТ получается смесь газов, содержащая только H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.

Нагреватель мощностью 8кВт предназначен для стартового нагрева батареи от дизель-генератора. Нагрев батареи до рабочей температуры 800°С обеспечивается за 2 часа.

В процессе испытаний было проведено более 15 циклов нагрев-охлаждение (термоцикл), общая продолжительность работы АИТ на основе ТОТЭ на нагрузку станции коррозионной защиты составила более 1640 часов.

Во время испытаний была определена вольтамперная характеристика опытного образца генератора на основе ТОТЭ в области номинальных нагрузок. Результаты испытаний приведены на рисунке 2.



# Сравнительный анализ энергоустановок малой мощности на основе твердополимерных и твердооксидных топливных элементов, работающих на природном газе.

# <u>Д.А. Лялин<sup>1</sup></u>, Д.С. Руделев<sup>1</sup>, В.М. Большанин<sup>2</sup>, А.С. Маслов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Москва, Онежская ул., д. 8 <sup>2</sup>ООО «Газпром трансгаз Томск», 634029, Томск, пр. Фрунзе, д. 9 mail: dalyalin@mail.ru

В зависимости от области применения, используемого топлива и режимов работы требования к энергоустановкам на основе топливных элементов существенно различаются, и разработчику необходимо провести сравнительный анализ вариантов ее построения для оптимального выбора типа применяемого электрохимического генератора (ЭХГ).

Данные по сравнительному анализу показателей энергоустановок на основе различных типов топливных элементов обычно сводятся к перечислению их достоинств и недостатков, и не содержат количественных оценок, необходимых для объективного сравнения различных вариантов. В тоже время, имеющееся в литературных источниках количественные данные о параметрах энергоустановок с ЭХГ различного типа трудно поддаются анализу из-за отличий в областях применения или режимах эксплуатации.

В рамках работ по созданию энергоустановок для вдольтрассовых объектов магистральных газопроводов, проводимых по заказу ООО «Газпром трансгаз Томск», в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» был изготовлен макетный образец энергоустановки, реализуюющий возможность использования батарей топливных элементов различного типа. На базе этого макетного образца в 2011-2015 гг. была проведена поузловая отработка стационарных энергоустановок на основе твердополимерных (ТПТЭ) и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), благодаря чему были получены экспериментальные данные позволяющие сравнить эти энергоустановки в максимально близких условиях и режимах эксплуатации.

В качестве исходного топлива в макете использовался природный газ, очищавшийся от соединений серы поглотителями с ресурсом работы 8000 часов. Водородсодержащий газ получался методом паровоздушной конверсии. Электрохимические генераторы обоих типов генерировали мощность около 2-х кВт. Максимальная мощность на выходе энергоустановки на основе ТПТЭ составила 1,5 кВт, а на основе ТОТЭ – 1,0 кВт.

Меньшая полезная мощность и, соответственно, более низкий КПД выработки электроэнергии (15 % в режиме максимальной мощности) определялись неоптимальной конструкцией и компоновкой батареи ТОТЭ, которая состояла из двух отдельно стоящих модулей мощностью по 1 кВт, что определило высокие потери тепла в окружающую среду и не позволило обеспечить автотермический режим работы даже при максимальной мощности.

Еще одним количественным показателем для сравнения являются массогабаритные характеристики. Принято считать, что стационарных применений этот показатель не имеет существенного значения, однако для энергоустановок малой мощности он во многом определяет стоимость транспортировки и размещения на объекте.

Массовые сводки для обоих вариантов исполнения макетных образцов энергоустановки (табл.1) показывают, что тип батареи топливных элементов не оказывает существенного влияния на общий вес энергоустановки. Даже в случае более массивной батареи на основе ТОТЭ ее доля в общей массе энергоустановки составляет только около 15 %. Оптимизация конструкции батареи ТОТЭ с одновременным увеличением мощности единичного модуля обеспечит выигрыш по удельным массовым характеристикам и сравнимый КПД выработки электроэнергии уже в рассматриваемом классе мощности. Массогабаритные показатели рассматриваемых энергоустановок могут быть повышены за

счет оптимизации конструкции их составных частей, не относящихся к электрохимическому генератору.

Как показала экспериментальная отработка, время запуска у обоих макетных образцов энергоустановок одинаково и составляет 4,5 часа. Для варианта с ТПТЭ эта величина определялась режимом прогрева массивных реакторов, а для ТОТЭ ограничивалась заданной их производителем скоростью нагрева батареи (не более 3 °С/мин).

Наименование блока	ТПТЭ		ТОТЭ	
	масса,	доля	масса,	доля
	КГ	массы	КГ	массы
Блок подготовки топлива	155	0,234	155	0,228
Блок конверсии	31	0,047	31	0,046
Блок очистки от СО	54	0,081	0	0,000
Батарея топливных элементов	23	0,035	101	0,149
Блок утилизации тепла	47	0,071	57	0,084
Блок преобразования и аккумулирования	149	0,225	149	0,219
Блок подачи окислителя	14	0,021	7	0,010
Блок циркуляции воды	48	0,072	48	0,071
Блок дожигания	42	0,063	42	0,062
Рама	50	0,075	40	0,059
Шкаф автоматики	50	0,075	50	0,074
Итого	663	1	680	1

1 аолица 1. Массовые сводки для макетов на основе 1111 Э и 101
--

При испытаниях была выявлена низкая толерантность ТПТЭ к переходным процессам в топливном процессоре. Фактически для обеспечения сколь-либо продолжительной работы без деградации характеристик энергоустановка должна работать в одном режиме. ТОТЭ, благодаря применяемым материалам, более устойчивы к изменению режима обеспечения газами, а изменение термического состояния из-за высокой тепловой инерционности не является критичным для прочности модулей.

Таким образом, для стационарных энергоустановок, использующих в качестве сырья природный газ, твердооксидные топливные элементы являются более предпочтительными, чем твердополимерные.

# Моделирование распределения токов и температур в батарее планарных ТОТЭ с помощью представления эффективной среды и метода конечных элементов.

## Федотов Ю.С., Смирнов Д.Б., Агарков Д.А., Бредихин С.И.

# ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 *mail: urfed@issp.ac.ru*

Важной компонентой процесса разработки батарей из ТОТЭ является моделирование получающегося устройства и его составных частей. В силу сложности системы, её нелинейности и наличия большого количества обратных связей любая достаточно подробная модель требует численных расчётов. В зависимости от симметрии объекта и задач, для решения которых создаётся модель, она может существенно видоизменяться как по размерности, так и по уровню абстракции. Например, при моделировании небольшого участка электрода, его микроструктура может быть явно предметом рассмотрения же становится единичный разрешена. если ТОТЭ. микроструктура пористых электродов обычно не отражается в геометрии модели, а описывается усреднёнными параметрами. Подобным образом при описании батареи из достаточного большого количества ТОТЭ можно не разрешать отдельные элементы, усреднив физико-химические свойства и тем самым сократив требования к вычислительным ресурсам.

В данной работе рассматривается трёхмерная модель батареи из ТОТЭ размером 50x50 мм со скрещенными потоками топлива и окислителя. Многослойная структура батареи описывается набором тел с усреднёнными свойствами, различными для направлений вдоль плоскости элементов и по нормали к ней. На описанной модели решаются взаимосвязанные задачи распределения газовых концентраций и давления, тока и температуры. На рисунке 1 приведен пример изображения результатов расчёта температурного распределения с помощью поверхностей постоянной температуры. В результате изучения модели делаются выводы о положениях в батарее областей с максимальной и минимальной температурами и плотностями тока, а также их разбросе, важные для проектировании батареи.



Рисунок 1 — Пример результата расчёта температурного распределения в батарее из 20 ТОТЭ размером 50х50 мм (поверхности постоянной температуры)

# Связь параметров планарных ТОТЭ и параметров цикла энергетических установок на их основе.

# Ковалевский В.П., Брызгалов А.Д., Воробьев П.А., Макаров М.А.

ФГУП «Крыловский государственный научный центр», филиал «ЦНИИ СЭТ» 196128, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, 6, mail: <u>setspb@niiset.ru</u>

На основании материалов работы [1], конструктивных решений и вольт-амперных характеристик планарных ТОТЭ ИФТТ РАН с размером несущего электролита  $50 \times 50$  мм (активная площадь  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup>) совместно проработаны конструкции с размером несущего электролита  $100 \times 100$  мм (активная площадь  $90 \times 90$  мм<sup>2</sup>) и рассмотрены вопросы, связанные со встраиванием их в простые (негибридные) схемы энергетических установок, две из которых, наиболее перспективные, с анодной и катодной инжекторной рециркуляцией представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Обобщенные технологические схемы с прямым внутренним риформингом, рециркуляционными контурами анодных и катодных газов и дожигающей горелкой после ТОТЭ (*a*) и перед подогревателем воздуха (б)

При термодинамических практически равных параметрах, поверхностях воздухоподогревателя и температурных градиентах тотэ вторая схема имеет приблизительно на 50 °C более низкую максимальную температуру цикла. Выполненные исследования сопряженных температурных полей и аэродинамики течений в рамках однои трёхъячеечных сборок показали, что для конструкции 100 × 100 мм катодная рециркуляция обеспечивает допустимые градиенты температур элементов ТОТЭ и понижает максимальную температуру стенок подогревателя воздуха, выполняя функции его второй, высокотемпературной ступени. Конструкция ИФТТ РАН с размером электролита 50 × 50 мм обладают хорошими термостатическими характеристиками,

обеспеченными теплопроводностью биполярных пластин, и допускают схемы без катодной рециркуляции.

Для обеих схем характерно существенное возрастание КПД со снижением степени конверсии в прериформере, коэффициентов инжекции и тепловых потерь в элементах установки. В таблице 1 приведены результаты расчетов 2-го варианта (б) схемы для двух расходов анодной рециркуляции: учитывающего в составе, кроме паров воды, наличия водорода, окиси и двуокиси углерода и соотношении пар / углерод 2 для исходного топлива. Рассматривался наиболее жесткий случай учета потерь: они относились ко входу греющей среды и составляли 1.5, 3.0 и 5% от тепловой мощности воздухоподогревателя, прериформера и ТОТЭ соответственно. Для камеры дожигания потери принимались равными 20% от потерь ТОТЭ.

Таблица 1 – Зависимость параметров второго варианта схемы ЭУ на ТОТЭ мощностью 2 кВт по постоянному току при степени конверсии топлива (метана) 0.2 в прериформере при температуре реакции 800°С и рабочей температуре ТОТЭ 850°С с различными расходами анодной рециркуляции (0.46 и 1.48 кг/ч)

Расход анодной рециркуляции, кг/ч		1.48
Расход топлива, кг/ч		0.27
Коэффициентами инжекции анодной рециркуляции	1.76	5.48
КПД брутто электрический (постоянный ток), %	55.09	53.24
КПД нетто электрический (переменный ток), %	41.4	39.3
Расход циклового воздуха, кг/ч		31.02
Коэффициентами инжекции катодной рециркуляции		1
Электрическая мощность собственных нужд, кВт		0.325
Коэффициент использования топлива при когенерации, %		76.05
Максимальная температура цикла за камерой дожигания, °С		883
Температура перед воздухоподогревателем, °С		872
Температура за воздухоподогревателем, °С	203	208
Тепловая мощность воздухоподогревателя, кВт		6.75
Среднелогарифмический температурный напор, °С		139
Приведенная поверхность воздухоподогревателя (kF)		176

Из таблицы 1 видно, что увеличение расхода пара до общепринятого уменьшает КПД практически на 2%. Коэффициент использования топлива в схемах с когенерацией увеличивается при этом на 0.5 %.

[1] Ю.С. Федотов, Д.Б. Смирнов, П.А. Воробьев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин. Макроскопическое моделирование процессов переноса в планарных твердооксидных топливных элементах: оценка критических факторов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» Научно-технический центр «ТАТА», 2014. С. 26-37

# Разработка микротрубчатых ТОТЭ: модификация электродных материалов, новые методы и подходы для их исследования.

# <u>А.П. Немудрый</u>

# ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18 e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Для работы мобильных и портативных устройств необходимы топливные элементы, которые обладают высокой плотностью энергии, надежностью и возможностью быстрого запуска. Этим условиям удовлетворяют микротрубчатые (МТ) твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Для разработки МТ ТОТЭ использовали метод фазовой инверсии, который позволяет получать трубчатые подложки с различной пористостью и наличием газоплотных слоев (рис. 1).





#### Рис. 1. Микротрубчатые подложки и их микроструктура

Для целенаправ ленного регули рования свойств электродных ма териалов (катодных и анодных) на основе перовскитоподобных окидов предложено использовать в качестве допантов сегнето активные высоко-зарядные катионы Nb, Ta, Mo, W [1-3]. Ферроичная природа несте- хиометрических перовскитов на основе кобальтитов и ферритов стронция приводит к тому, что допирование сопровождается возникновением при высоких температурах эргодического состояния (динамическое наноструктурирование), которое при понижении температуры переходит в статическое наноструктурирование. Наличие наноструктурирования (как динамического, так и статического), а также размытие фазовых переходов типа «перовскит-браунмиллерит», «кубический-гексагональный» перовскит, которые попадают в область работы ТОТЭ положительно влияет на транспортные и термомеханические свойства электродных материалов, повышают стабильность и долговечность работы электродных материалов (рис. 2) [4, 5].

Для исследования термодинамических и кинетических характеристик электродных материалов на основе нестехиометрических оксидов со смешенной кислород электронной проводимостью разработаны установка, математическая модель и критерии, которые позволяют проводить измерения выделение кислорода при ступенчатом изменении pO2 в проточном реакторе: (i) в квазиравновесных условиях и (ii) неравновесных условиях. Измерение зависимости pO2 от времени в квазиравновесном режиме выделе- ния кислорода из образца позволяет рассчитывать непрерывные изотермы «3-δ – lg pO2», а на их основе детальные фазовые диаграммы. Данный метод позволяет поводить относительно быстрый сбор и обработку данных, получать непрерывные, в отличие от известных методов кулонометрии и дериватографии, фазовые диаграммы, является простым в техническом исполнении [6]. Для исследования характеристик кислородного обмена катодного материала с газовой фазой нами предлагается оригинальный метод релаксации парциального давления кислорода (OPPR). Анализ релаксационной кривой «pO2-t» позволяет изучать кинетику кислородного обмена оксида с газовой фазой. Ис- пользование OPPR метода позволяет

53

учесть влияние изменяющегося парциального давления в реакторе на скорость прихода оксида в равновесие, что, как правило, не контролируется в методе релаксации электропроводности (ECR). К достоинствам OPPR метода также относится высокая чувствительность, что позволяет расширить область релаксационных измерений в сторону более низких температур и парциальных давле- ний кислорода, а также возможность проводить измерения скорости кислородного об- мена не только для объемных, но и для порошкообразных образцов, что не возможно в случае ECR[7].

Для получения достоверных данных о механизме и кинетике кислородного обмена в оксидах со смешанной проводимостью был предложен и успешно апробирован изостехиометрический подход. Подход учитывает наличие у оксидов со смешанной проводимостью широкой области гомогенности, что приводит к влиянию кислородной стехиометрии не только на структурные, но и на термодинамические и транспортные свойства оксидов. Таким, образом для корректной интерпретации кинетических данных необходимо учитывать влияние  $pO_2$  и T на кислородную стехиометрию оксида, проводить измерения (или анализ данных) в изостехиометрическом режиме.

#### Литература

[1] Glyanenko P., Kolodina E., Nemudry A., Uvarov N., Podyacheva O., Ismagilov Z.  $SrNb_{x}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}O_{y}$  as a material for catalytic membrane reactor, Book of Abstracts of 6<sup>th</sup> Int. Conference on



Рис. 2. Величина и стабильность кислородных потоков через МТ мембраны из BSCF материала, допированного молибденом и вольфрамом

Catalysis in Membrane Reactors (2004). Pp. 117-118, DOI: 10.13140/2.1.4938.2083. [2] P. Glyanenko, A. Nemudry and H.J.M. Bouwmeester. Study of physicochemical proper- ties of SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> mixed conductors, Proceedings of International Conference on Solid State Ionics -15 (2005). P. 463, DOI: 10.13140/2.1.1792.4806.

[3] О.А. Савинская, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов. Синтез и свойства перовскитоподоб- ных оксидов SrFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> (M – Mo, W). Неорганические материалы. (2007). Т. 43. №12. С. 1-11.

[4] M. Popov, I. Starkov, S. Bychkov, A. Nemudry, Improvement of Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3- $\delta$  functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten, J. Membr. Sci. 469 (2014) 88–94. [5] E. Artimonova, O. Savinskaya, A. Nemudry, Effect of B-site tungsten doping on structure and oxygen permeation properties of SrCo0.8Fe0.2O3- $\delta$  perovskite membranes, J. Eur. Ceramic Soc. 35 (2015) 2343–2349.

[6] I. Starkov, S. Bychkov, S. Matvienko, A. Nemudry. Oxygen release technique as a method for the determination of  $^{\circ}3-\delta$ -pO2–T" diagrams for MIEC oxides Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 5527-5535.

[7] I. Starkov, S. Bychkov, S. Chizhik, A. Nemudry. Oxygen release from grossly nonstoichiometric SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite in isostoichiometric mode, Chem. Mat. (2014) V. 26 (6), pp. 2113–2120.

# Перспективные керамические материалы.

# Д.С. Анищук, А.В. Кардаполов

*AO* «Чепецкий механический завод», 427622 г Глазов, ул. Белова, 7. e-mail: chmz@rosatom.ru, тел. (34141) 3-60-70, факс. (34141) 3-45-07

АО ЧМЗ – мировой лидер по производству продукции из циркония от руды до проката. С 1996 года на предприятии существует опытный участок по выпуску керамических изделий на основе стабилизированного диоксида циркония. Существенный прогресс достигнут в области изготовления заготовок твердого электролита для производства ТОТЭ пробирочного типа. С использованием продукции предприятия на базе ИВТЭ УрО РАН, ООО «ЗЭП», РФЯЦ ВНИИТФ и др. изготовлен ряд опытных образцов электрохимических генераторов.

В сотрудничестве с РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФТИ УрФУ им. Б.Н. Ельцина и другими институтами проведены исследования в области разработки технологии изготовления керамических порошков на основе диоксида циркония. На базе выполненных НИОКР разработана технологическая схема производства керамических порошков, предприятии реализуется высококачественных на инвестиционный проект по созданию крупнотоннажного производства.

Созданы опытные установки, отрабатывается промышленная технология изготовления новых продуктов – керамических порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, скандия, кальция и др.

В рамках импортозамещения на предприятии решается вопрос создания собственной сырьевой базы: хлорная схема вскрытия бадделеита, организация производства оксида скандия с использованием сырья месторождений ГК «Росатом».

Революционные преобразования в области керамического производства – появление 3D принтеров, диктуют необходимость адаптации к новым технологиям, и АО ЧМЗ готово ответить на этот вызов современности.

# Результаты экспериментальной отработки энергоустановки малой мощности на основе ТОТЭ.

К.С. Ларин<sup>1</sup>, Д.А. Лялин<sup>1</sup>, Д.С. Руделев<sup>1</sup>, А.А. Мацкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», 125438, Москва, Онежская ул., д. 8 <sup>2</sup>ООО «Газпром трансгаз Томск», 634029, Томск, пр. Фрунзе, д. 9, mail: vodorod63@mail.ru

Расширение газотранспортной сети на восток через труднодоступные районы Западной Сибири требует пересмотра подходов к электроснабжению вдольтрассовых объектов магистральных газопроводов. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) имеют потенциальные преимущества по сравнению с традиционными аналогами по экономичности и автономности.

В 2013-2015 гг. по заказу ООО «Газпром трансгаз Томск» в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» была проведена разработка автономной модульной энергоустановки на основе ТОТЭ.



Рисунок 1. Энергоустановка мощностью 2 кВт на основе ТОТЭ.

В рамках работы был создан ряд электрохимических генераторов (ЭХГ), отличающихся мощностью, компоновочными решениями и типоразмерами сборок ТОТЭ. В первом образце ЭХГ (рисунок 1) были использованы модули мощностью 1 кВт, в последующих – 2 кВт.

В результате серии испытаний на сборках ТОТЭ мощностью 1 кВт были определены теплофизические ограничения, препятствующие созданию ЭХГ с приемлемыми показателями эффективности. На основе полученного опыта были

пересмотрены подходы к компоновке модулей ТОТЭ в ЭХГ, размещению и работе стартовых электрических нагревателей.

Была определена оптимальная толщина теплоизоляции, обеспечивающая с одной стороны приемлемые тепловые потери при запуске и на режимах малой мощности ЭХГ, а с другой – сокращение количества воздуха, подаваемого для охлаждения на режимах максимальной производительности.

Примененный первоначально нагрев только с помощью электрических нагревателей по результатам отработки был заменен двухстадийным газо-электрическим нагревом, что существенно снизило требования к энергоёмкости внешнего источника электроснабжения, используемого при запуске. Время разогрева и выхода на номинальную мощность было сокращено до 4 часов и определялось только ограничениями производителя ТОТЭ по темпу набора температуры (3 °С/мин).

Экспериментально определены места размещения и количество датчиков температур, позволяющих контролировать тепловое состояние сборок ТОТЭ.

Серия экспериментов на сборках ТОТЭ мощностью 2 кВт подтвердила правильность выбранных компоновочных решений, позволила сформулировать алгоритмы разогрева и поддержания рабочей температуры сборок ТОТЭ и реализовать автоматическую работу ЭХГ на всех режимах эксплуатации.

Результаты испытаний позволили перейти к созданию параметрического ряда ЭХГ мощностью до 10 кВт для энергоустановок, использующих в качестве топлива магистральный природный газ.

# Получение пластин твердого электролита на основе диоксида циркония размером 100х100мм и толщиной менее 200 мкм.

Тиунова О.В.<sup>1</sup>, <u>Непочатов Ю.К</u>.<sup>2</sup>, Бредихин С.И.<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 3
<sup>2</sup> ЗАО «НЭВЗ-Керамикс», 630049, Новосибирск, Красный пр., 220, корп. 1
<sup>3</sup> ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2

К твердым электролитам из диоксида циркония предъявляются многие технические требования, такие как высокие значения ионной проводимости, термическая стойкость, механическая прочность. Также толщина твердого электролита (в зависимости от материала) должна составлять менее 250 мкм. [1-2]. В частности, для материалов на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами скандия и церия, толщина должна составлять менее 200 мкм.

Целью данной работы является разработка технологии изготовления высокоплотной керамики из полностью стабилизированного диоксида циркония для твердых электролитов размером 100х100мм и толщиной менее 200 мкм.

Для получения керамики использовался порошок полностью стабилизированного диоксида циркония 89% ZrO<sub>2</sub> – 10% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1% CeO<sub>2</sub>. Методом изготовления было выбрано литье на движущуюся ленту.

Для получения тонких керамических пластин были приготовлены органические суспензии, которые затем были отлиты в виде пленки. Для контроля появления дефектов пленки во время сушки были сделаны микрофотографии (рис.1), на которых видно, что мелкие частицы порошка распределены достаточно равномерно.



Рис. 1. Микрофотография сырой пластины твердого электролита

Далее необходимо провести спекание при температуре 1470-1520°С. На этом этапе изготовления, и возникают трудности, если при изготовлении пластин, толщиной 250 мкм, деформацию пластин, возможно, предотвратить увеличением времени спекания, то при изготовлении более тонких пластин, независимо от скорости повышения температуры, происходит деформация пластин, что связано с появлением усадочных напряжений, поскольку усадка диоксида циркония составляет более 20 %.

Самыми распространенными дефектами являлись: трещины и нарушения плоскостности (рис. 2 и 3).



Рис. 2. Фотография трещины на пластине на пластине твердого электролита



Рис. 3. Фотография нарушения плоскостности на пластине твердого электролита

Поэтому для получения ровных пластин использовался обжиг под «пригрузом», который обеспечивает рихтующее усилие в процессе спекания твёрдого электролита. В качестве «пригруза» использовались различные материалы. В результате были выбраны огнеупорные пластины толщиной 1,5-3 мм. Гладкость поверхностей (Ra<0,5 мкм), которые соприкасались с пластинами электролита, также являлась необходимым условием.

После спекания образцы имели плотность более 5,75 г/см<sup>3</sup>. Использование обжига под «пригрузом» позволило значительно улучшить показатели плоскостности и уменьшить количество пластин с трещинами.

Проведенные исследования показали, что для получения пластин твердого электролита размером 100х100 мм и толщиной менее 200 мкм, необходимо использовать обжиг под нагрузкой и увеличивать выдержки во время обжига при температурах, когда происходит усадка материала.

[1] О.В. Тиунова, О.Ю. Задорожная, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин Керамические материалы из диоксида циркония, полученные методом пленочного литья // Вторая Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» г.Черноголовка, ИФТТ РАН, 1 - 5 июля 2013. – С. 25-26. [2] И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ю.К.Непочатов, О.В. Тиунова, О.Ю. Задорожная, С.И. Бредихин Мембранно-электродный блок электролит-поддерживающей конструкции на основе мембраны производства НЭВЗ-Керамикс // Вторая Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» г.Черноголовка, ИФТТ РАН, 1 - 5 июля 2013. – С. 25-26.

# Исследование характеристик YSZ/CGO электролита, формируемого методом магнетронного распыления.

А.Н Ковальчук.<sup>1</sup>, А.А. Соловьев <sup>1</sup>, И.В. Ионов <sup>2</sup>, А.В. Шипилова <sup>1</sup>, Д.Н. Терентьев <sup>1</sup>

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30 <sup>2</sup> ИСЭ СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

Основная проблема использования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) связана с высокой температурой протекания процесса (800-1000°С). На сегодняшний день можно выделить два пути снижения рабочей температуры ТОТЭ. Первый путь – это уменьшение толщины электролита из традиционно используемого диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), так как это материал, имеющий при низких рабочих температурах ограниченную кислородную проводимость [1]. Второй путь - поиск материала электролита с более низкой рабочей температурой.

Целью данной работы было получение YSZ электролита с защитным слоем из церата гадолиния (CGO) методом магнетронного распыления, а также сравнение характеристик такого электролита с однослойными электролитами из YSZ и CGO.

Формирование топливных ячеек с несущим анодом осуществлялось следующим образом. В качестве подложек использовались серийно выпускаемые NiO-YSZ аноды производства SOFCMAN (Китай) диаметром 20 мм. Осаждение слоев YSZ и CGO электролита проводилось методом реактивного магнетронного распыления  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$  и Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub> катодов, соответственно. Данная технология описана в работе [2]. Катод из композитной LSCF-CGO пасты (CERA-FC Co, Корея) формировался методом трафаретной печати и спекался при первом включении топливной ячейки при температуре 850°C (LSCF-La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>). Электрохимические исследования топливных ячеек проводились при условиях подробно описанных в [3].

1. Микроструктура поперечного сечения топливной ячейки со структурой NiO-YSZ анод + YSZ электролит (4 мкм) + слой CGO (1.5 мкм) + LSCF-CGO катод показана на рисунке 1. Из рисунка видно, что была достигнута хорошая адгезия между анодом и



Рисунок 1. СЭМ изображение поперечного сечения топливной ячейки с несущим анодом и двухслойным YSZ/CGO электролитом

слоями YSZ и CGO. Последние имеют плотную структуру и поверхность, повторяющую рельеф подложки.

На рисунке 2 приведены вольтамперные характеристики топливной ячейки со структурой NiO-YSZ/YSZ/CGO/LSCF-CGO диаметром 20 мм, измеренные в диапазоне температур 650-800  $^{\circ}$  С.

2. Напряжение холостого хода топливной ячейки равнялось 1,12–1,16 В. Максимальная плотность мощности составила 540, 780, 1000 и 1150 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 650, 700, 750 и 800°С, соответственно. Характеристики топливной ячейки оставались стабильными в течение 160 часов при рабочей температуре 750°С.

Удельная мощность ячейки с двухслойным YSZ/CGO электролитом довольно значительно превышает значения, полученные нами для аналогичной топливной ячейки, но без слоя CGO. Топливная ячейка со структурой NiO-YSZ анод + YSZ электролит (3 мкм) + LSCF-CGO катод показала максимальную плотность мощности 500, 650 и 760 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 700, 750 и 800°C, соответственно. Напряжение холостого хода при этом равнялось 1,078-1,094 В.

Измерение характеристик топливной ячейки с СGO электролитом, толщиной 4 мкм показало, что в отличие от образцов с YSZ электролитом мощность топливной ячейки слабо зависит от рабочей температуры в диапазоне 650-750°C и составляет примерно 600-650 мВт/см<sup>2</sup>. Однако напряжение холостого хода в этом случае было 0.76, 0.8 и 0.83 В при 750, 700 и 650 °C, соответственно. Увеличение напряжения холостого хода с понижением температуры очевидно связано с уменьшением электронной проводимости CGO при более низких температурах.



Рисунок 2. Вольтамперные характеристики топливной ячейки с несущим анодом и двухслойным YSZ/CGO электролитом при температуре 650-800 ° C.

3. Работа выполнена в рамках Госзадания ИСЭ СО РАН и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-29-04089.

<u>Литература</u>

[1] O.F. Bobryonok, M.R. Predtechenskii, "Development of Solid–Oxide Fuel Cell for Reduced Operating Temperatures", *Russian Journal of Electrochemistry*, 47(4), pp. 482–487(2011).

[2] A.A. Solovyev, N.S. Sochugov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.O. Borduleva "Application of PVD methods to solid oxide fuel cells", *Applied Surface Science*, vol. 310, pp. 272–277 (2014)

[3] А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская,

"Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролитом", Электрохимия, Т. 47(4), с. 524–533 (2011).

# Изготовление мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов.

### И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин

# ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 mail: buril@issp.ac.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные источники энергии, преобразующие химическую энергию топлива в электроэнергию и тепловую энергию. Одним из вариантов реализации батарей ТОТЭ является электролит-поддерживающая конструкция, в которой мембрана твердого электролита имеет наибольшую из компонентов ТОТЭ толщину и несет на себе основные механические нагрузки.

Для увеличения доли электрохимически активной поверхности ТОТЭ исследователи стараются увеличить площадь несущей мембраны, при этом её толщина, как правило, не превышает 150 мкм. Одновременное увеличение геометрической площади и уменьшение толщины несущей мембраны существенно затрудняет применение метода последовательного формирования электродных слоев, требующего серии высокотемпературных обработок при различных температурах. При последовательном формировании электродов в несущем электролите возникают механические напряжения, приводящие к значительной деформации несущей основы вплоть до её разрушения. Одним из подходов, позволяющим изготовить электролит-поддерживающей мембранно-электродный блок конструкции большой геометрической площади, является метод совместного спекания электродов. Данный метод заключается в формировании полной электродной системы ТОТЭ за один цикл температурной обработки, при этом механические нагрузки на мембрану твердого электролита, возникающие при спекании электродных слоев, компенсируют друг друга.

В данной работе приводятся результаты работ по отработке технологии изготовления МЭБ ТОТЭ методом совместного спекания электродов. В качестве мембраны твердого электролита используются пластины из материала Hionic производства FuelCellMaterials, США площадью 50х50 мм<sup>2</sup> и толщиной 150 мкм. Оба электрода являются двухслойными: примыкающие к электролитической мембране слои выполняют функции, связанные с электрохимическими реакциями на электроде, а внешние слои выполняют функции газораспределения и токосъема [1]. Слои катодного электрода изготавливался на основе Адефицитного манганита лантана-стронция (LSM) и анионного проводника (10Sc1CeSZ). Для управления микроструктурой функционального катодного слоя используется канальная сажа. Функциональный и токосъемный анодные слои изготовляются на основе композита NiO/10Sc1CeSZ с соотношением фаз 40/60 и 60/40 % массы соответственно. Порошок NiO перед использованием в композитах проходит предварительную термическую обработку [2]. В качестве порообразователя в анодном токосъемном слое используются частицы рисового крахмала. В работе приводятся результаты электрохимических исследования МЭБ ТОТЭ, проведенных с помощью установки TrueXessory HT (FuelCon, Германия).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № 14.W01.15.5794-MK «Разработка масштабируемой лабораторной технологии изготовления мембранно-электродных блоков ТОТЭ методом совместного спекания электродов».

### <u>Литература</u>

[1] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Sergey Bredikhin, Yurii Nepochatov, Olga Tiunova and Olga Zadorozhnaya «Multilayered Electrolyte-Supported SOFC Based on NEVZ-Ceramics Membrane», *ECS Transactions*, Vol. 57, Iss. 1, 917-923, (2013)

[2] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «Performance Optimization of Cermet SOFC Anodes: An Evaluation of Nanostructured Ni», ECS Transactions, accepted, (2015)

# Оптимизация характеристик композиционных анодов ТОТЭ: применение наноразмерного оксида никеля.

# Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, И.И.Тартаковский, В.В.Хартон, С.И.Бредихин

# ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 mail: agarkov@issp.ac.ru

Металлокерамические композиты на основе никеля и стабилизированного оксида циркония – одни из наиболее широко используемых материалов ТОТЭ. Трехфазная граница, образованная электронным проводником, твердым электролитом и газовой фазой, оказывает существенное влияние на электрохимические характеристики композиционных анодов. Один из подходов к оптимизации морфологии анодов состоит в уменьшении размера частиц исходных порошков. С другой стороны, резкое снижение размера частиц может привести к изменениям свойств материалов. Тенденция к агломерации, наличие поверхностных модифицированных слоев и быстрые структурные изменения в рабочих условиях ТОТЭ также влияют на процесс приготовления электрода и характеристики анода.

Данная работа посвящена анализу основных связей между морфологией исходных порошков NiO, которые используются для приготовления Ni-содержащих керметов, и общим качеством композитных анодов ТОТЭ. В качестве модельного исходного материала для изучения был использован коммерческий нанопорошок оксида никеля (чистота 99.8%, Sigma-Aldrich).

Для оптимизации условий предварительной подготовки был приготовлен ряд образцов NiO, отожженных при температурах 300, 500, 700, 900, 1000 и 1100 °С в течении 1 часа. Результаты исследований методами рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей И просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ/ПЭМ), термогравиметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света приводят к выводу о том, что зерна наноразмерного NiO имеют структуру ядро-оболочка, при этом аморфная оболочка кристаллического ядра показывает наличие избыточного кислорода и адсорбированной воды. В работе показано, что качество приготавливаемого анодного слоя напрямую связано с наличием сверхстехиометрического кислорода в аморфной оболочке наноразмерных зерен оксида никеля, что приводит к необходимости дополнительного шага предварительной термообработки нанопорошков оксида никеля.



Рисунок 1. ПЭМ-изображение частицы исходного порошка NiO

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 13-03-12408 «Разработка методов изготовления и исследование характеристик тонкопленочных мембрано- электродных блоков для ТОТЭ».

# Модификация катодного материала BSCF путем частичного допирования вольфрамом.

# <u>М.П.Попов<sup>1</sup></u>, С.Ф.Бычков<sup>1</sup>, А.П.Немудрый<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе, д.18 <sup>2</sup>Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 mail: misha.popov90@gmail.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обладают высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электричество, благодаря чему важность их изучения для современной энергетики сложно переоценить. Значительное внимание уделяется разработке материалов для создания портативных энергетических установок военного и гражданского назначения. Известно, что класс нестехиометрических перовскитов на основе кобальтита стронция и бария (BSCF) является перспективным в качестве электродов для ТОТЭ за счет высоких транспортных характеристик и стабильности структуры в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода [1]. Однако они являются неустойчивыми в восстановительной атмосфере и в атмосфере СО2, что в свою очередь может негативно влиять на стабильность работы электрода. Для решения данной проблемы необходимым условием является допирование нестехиометрических оксидов высокозарядными катионами в целях увеличения транспортных свойств и стабильности структуры катодных материалов.

В данной работе были исследованы функциональные свойства газоплотных мембран состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-z}$ . Также полученные материалы были исследованы с помощью методов РФА, ТГ, СЭМ, ЭА. Были проведены высокотемпературные исследования процесса кислородной проницаемости в мембранах состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$  и определена энергия активации процесса кислородного транспорта в мембранах состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ .



Зависимость потоков кислорода от температуры и парциального давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3). Литература

[1] 1. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P.13.

# Влияние структурных параметров компонентов кермета Ni-ScSZ на характеристики анода ТОТЭ на его основе.

# А.В. Спирин, А.В. Никонов, А.С. Липилин, В.Р. Хрустов, Е.Д. Ким

ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106 e-mail: spirin@iep.uran.ru

В настоящее время стандартным анодом ТОТЭ на основе твердого электролита YSZ является кермет Ni/YSZ. При этом приемлемые характеристики ТОТЭ реализуются при температурах выше 800°C. Актуальной задачей является исследование анодных материалов, позволяющих снизить рабочую температуру ТОТЭ (ниже 800°С). Более низкая температура ТОТЭ позволяет, с одной стороны, уменьшить деградацию компонентов системы, но с другой стороны требует использования в керметном аноде более проводящих и каталитически активных компонентов для снижения потерь на его поляризацию. По этой причине большое внимание сегодня уделяют Ni-керметам с электролитом на основе допированного CeO<sub>2</sub> (GDC, SDC), обладающим высокой ионной среднетемпературной области И частично электронной проволимостью В в восстановительной атмосфере на аноде ТОТЭ, что важно при разработке анода с высокой электрохимической активностью и транспортными свойствами. Однако незаслуженно мало внимания в литературе уделено кермету Ni/ScSZ (ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При 800°С ионная проводимость ScSZ имеет тот же порядок, что и проводимость допированного CeO<sub>2</sub>, но в отличие от него электролит ScSZ более стабилен в восстановительной атмосфере и спекается при более низкой температуре. Кроме того, Ni/ScSZ, как и керметные аноды с цериевым электролитом, может быть использован при работе ТОТЭ на метане. По сравнению с Ni/YSZ кермет на основе ScSZ более стоек к [1]. сажеобразованию Однако отсутствие электронной проводимости y стабилизированоого ZrO<sub>2</sub> требует при изготовлении керметного анода уделять больше внимания его микроструктуре и пористости.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния структурных параметров кермета Ni/ScSZ, полученного стандартной керамической технологией, на электрические и электрохимические характеристики анода ТОТЭ на его основе. В работе также исследовали термоусадочные характеристики кермета и его компонентов с целью использования анодного материала в процессах совместного формирования структуры ТОТЭ.

Структурные параметры варьировали за счет использования комбинаций нано- и микроразмерных порошков NiO и ScSZ. Слабо агрегированные нанопорошки NiO (Ni-n) и ScSZ (ScSZ-n, ~10 мол.% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) были полученны в ИЭФ УрО РАН. В качестве более грубых компонентов с субмикронным размером частиц (Ni-m и ScSZ-m) были использованы коммерческий порошок NiO (УЗХР, осч) и прокаленный исходный нанопорошок ScSZ. Средний размер частиц порошков по данным БЭТ составлял 13, 56, 125 и 325 нм для ScSZ-n, Ni-n, ScSZ-т и Ni-m, соответственно. Механическим смешиванием комбинаций исходных компонентов Ni-n/ScSZ-n (1), Ni-n/ScSZ-m (2) и Nim/ScSZ-m (3) были получены композитные порошки с различным содержанием по металлическому никелю (10, 20, 30, 40 и 50 об.%). Образцы для исследования удельного сопротивления готовили прессованием композитных порошков в бруски и спеканием при температуре 1200 и 1400°С с выдержкой 4 ч для комбинаций 1-2 и 3, соответственно. Поляризацию анодов из полученных композиций измеряли в атмосфере увлажненного водорода методом импедансной спектроскопии (Solartron SI-1260/1287) на симметричных ячейках. Для изготовления ячеек использовали диски диаметром 12 мм и толщиной 0,3 мм из ScSZ-n, на которые методом окрашивания наносили анодные слои толщиной 20-30 мкм. Припекание анодов производили на воздухе при температуре 1200, 1250 и 1300°C с выдержкой 4 ч для комбинаций 1, 2 и 3, соответственно.

Дилатометрические исследования показали, что термическая усадка исходных наноразмерных компонентов заканчивается при температуре ниже 1200°С и рассогласование их усадочных кривых не превышает 2,5%. Композиции на их основе имеют на 50-70°С более высокую температуру конца усадки и меньшую ее глубину. Рассогласование с твердым электролитом в конце усадки минимально, ~3%, для состава с 30 об.% Ni. Кривая усадки электролита типа ScSZ-m сдвинута выше по температуре на 200-250°С. В анодных композициях с этим электролитом кинетика спекания определяется именно им.

Результаты измерения проводимости анодных композиций на постоянном токе  $(\sigma_{DC})$  и поляризационного сопротивления  $(R_n)$  при 900°С представлены на рисунке. Для



композиций, анодных В состав которых входит субмикронный ScSZкривая проводимости m, имеет пологий ход и перколяционный порог расположен около 30 об.% Ni. Для композиций со ScSZ-п в составе кривая имеет ярко выраженную ступень в проводимости при содержании Ni в кермете около 35 об.%. Сдвиг порога проводимости в последнем случае скорее всего, связан. с большой разницей в размерах частиц NiO и ScSZ. При приготовлении такой композиции В большей степени частицы NiO оказываются покрытыми частицами ScSZ, а не наоборот. Тем не использование В менее. составе

анодной композиции наноразмерных компонентов позволяет до двух раз снизить поляризационное сопротивление анода ~0,5 Ом<sup>•</sup>см<sup>2</sup>. Отметим также, что наблюдается корреляция между перколяционным порогом и оптимальным содержанием никеля в кермете, при котором достигается наименьшая поляризация анода. Видно, что для композиции Ni-n/ScSZ-n порог проводимости и наименьшее поляризационное сопротивление сдвинуты в сторону большего содержания никеля.

Становится понятным, что более высокую активность имеют анодные системы, которые имеют более регулярное пространственное распределение металлической и керамической фаз, определенный фракционный состав компонентов, а также пористость. Таким образом, целесообразно рассматривать более сложные способы формирования композитных анодов, например, на уровне гранул со структурно расположенными зонами каталитической активности, электронной и ионной проводимости.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0002.

#### Литература

[1] H. Sumi, K. Ukai, Y. Mizutani, et. al. "Performance of nickel-scandia-stabilized zirconia cermet anodes for SOFCs in 3% H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub>", *Solid State Ionics*, 174, 151-156 (2004).

# Автономная энергоустановка на базе твердооксидных топливных элементов.

# Л.С. Яновский<sup>1</sup>, <u>А.В. Байков</u><sup>1</sup>, Марков<sup>1</sup> А.А., Н.И. Варламова<sup>1</sup>, И.М. Попов<sup>1</sup>, М.В. Цодиков<sup>2</sup>, А.С. Федотов<sup>2</sup>, Д.О. Антонов<sup>2</sup>, В.И. Уваров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> – ФГУП «ЦИАМ им. П.И.Баранова», 111116, Авиамоторная ул., д. 2, корпус 21, Москва <sup>2</sup> – ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН», 119991, Ленинский пр., 29, Москва

<sup>3</sup> – ИСМАН, 142432, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, г.

В настоящее время все страны, проводящие реальную энергосберегающую политику, имеют государственные программы развития электрохимической энергетики на базе элементов (TOT) твердооксидных топливных или участвуют В выполнении соответствующих международных программ. По оценкам зарубежных экспертов, к 2020 году электрохимическая энергетика будет производить до 25% потребляемой в мире электроэнергии. Вместе с тем, развитие электрохимической энергетики сдерживается высокой стоимостью 1 кВт ч электрической энергии, производимой с помощью ТОТЭ. Так, в США в 2001 году был сформирован альянс энергетических компаний «SECA», который, как ожидалось, создаст энергетические установки на базе ТОТЭ стоимостью не более 400 долл./(кВт.ч). Причина невыполнимости коммерческих показателей, планируемых альянсом, заключалась, прежде всего, в низкой удельной мощности разрабатываемых ТОТЭ. Максимальная удельная мощность топливных элементов, разрабатываемых по программам «SECA», не превышала 0,1 кВт/кг. Т.к. ТОТЭ изготовлен из керамики редкоземельных металлов (цирконий, иттрий, рений), то становится очевидной высокая стоимость 1 кг материалов, применяемых для изготовления ТОТЭ и, соответственно, высокая стоимость 1 кВт.ч получаемой электроэнергии.

В области авиации ТОТЭ рассматриваются как возможный бортовой источник при этом определяющим фактором в вопросе его создания являются энергии, массогабаритные характеристики. Применение новой энергоустановки в авиации будет оправдано, если ее удельная мощность будет находится на уровне современных газотурбинных авиационных энергоустановок – 1,2 кВт/кг, т.е. более чем в 10 раз выше, чем у образцов ТОТЭ, созданных по программе «SECA». Как показывает анализ размерностей, требуемого повышения удельных энергетических характеристик ТОТЭ можно достичь путем перехода к использованию топливных микроэлементов, с характерной длиной порядка 10 мм. В настоящее время имеются отдельные образцы отечественных и зарубежных микроТОТЭ с удельной мощностью близкой к 10 кВт на 1кг массы конструкции топливных элементов. Если предположить, что в условиях массового производства стоимость изготовления одного топливного элемента остается на одном уровне, то одна только экономия редкоземельных материалов позволит перспективной энергетической установке превзойти критерий, установленный SECA, что открывает путь развития компактных автономных энергетических установок на топливных элементах.

Перед подачей в топливный элемент углеводородное топливо необходимо преобразовать в синтез-газ. Существует несколько способов преобразования топлива, среди которых одним из наиболее легких является паровая или углекислотная конверсия исходного топлива. Этот процесс имеет большие перспективы в случае применения в качестве топлива многоатомных спиртов, смесь которых может быть получена путем переработки различных биологических отходов колониями анаэробных бактерий в биохимических реакторах. В результате различные коммунальные отходы и отходы сельского хозяйства становятся своеобразным «топливом», позволяющим осуществлять эффективную генерацию электрической энергии (см. таблицу).

Ископаемое топливо может применяться лишь как резервное топливо в период наступления холодного сезона.

Паровая конверсия – это эндотермическая реакция, которая для своего осуществления требует подвода тепла из внешних источников и наличия катализатора. В условиях активной зоны топливной батареи, тепло выделяемое топливными элементами,

может быть использовано для генерации синтез – газа с помощью паровой конверсии. Поэтому эффективный КПД энергетической установки, сочетающей генерацию электроэнергии и синтез – газа в одной активной зоне существенно возрастает.

Способы генерации синтез-газа					
Способ генерации синтез-газа	Эффективный КПД батареи				
Паровая конверсия этанола (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + H <sub>2</sub> O)	63 %				
Углекислотная конверсия метанола (CH <sub>3</sub> OH + CO <sub>2</sub> )	66 %				
Углекислотная конверсия метана (CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> )	70 %				
Автотермический риформинг керосина	44 %				

Это открывает новое направление в энергетике, связанное с возможностью децентрализованной генерации электрической энергии на небольших автономных энергетических установках (ЭУ), работающих на продуктах биологической переработки разнообразных отходов. При этом в атмосферу возвращается углекислый газ, который был ранее поглощен растениями. Таким образом, потребление топлива из переработанного биосырья не приводит к увеличению общей массы углекислого газа, содержащегося в атмосфере.

Современные биохимические технологии производства спиртов, приводят к образованию спиртовых растворов низкой концентрации – 10-15%. Это создает определенные проблемы, поскольку избыток воды делает энергетически невыгодным применение таких растворов в ЭУ.

В докладе рассматривается возможность использования сверхкритических технологий, которые открывают возможность применения низкоконцентрированных спиртовых растворов в качестве топлива, без ущерба для энергетических характеристик ЭУ в целом. Показано, что в случае использования водно – спиртовых растворов умеренной концентрации ~ 30 – 40% (об.) возможно достижение эффективного КПД ЭУ ~ 50%.

Повышению энергетических характеристик процесса паровой конверсии способствует так же реализация паровой конверсии в форме газофазных гетерогеннокаталитических реакций протекающих в пористых мембранных реакторах, в которых, по сравнению с традиционными реакторами со стационарным слоем катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен. Таким образом, паровой риформинг органических субстратов, таких как метан, этанол и продукты ферментации органических веществ в синтез-газ, в каналах пористых керамических мембранно-каталитических конвертеров (ПКМКК) является перспективным направлением в развитии данной области.

Показано, что ПКМКК, приготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) из высокодисперсных порошков никеля, алюминия и кобальта проявляют высокую каталитическую активность. На Ni(Al)-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> мембране был обнаружен неаддитивный эффект возрастания каталитической активности и достигнута производительность паровой конверсии по синтез-газу более 85000 л/ч·дм<sup>3</sup>. Также отмечено пониженное коксообразование, позволяющее заметно увеличить срок службы катализатора в паровом конверторе. Было отмечено, что при температуре 650°С и при условном времени контакта ~ 0,01 сек, удельная производительность по синтез-газу паровой конверсии этанола достигает 120000 л/ч·дм<sup>3</sup>, а объемное соотношение H<sub>2</sub>/CO составляет ~3. В процессе парового риформинга смеси продуктов ферментации органических веществ с соотношением H<sub>2</sub>O/продукты ферментации – 9/1 (об) и температуре 650°С, производительность по синтез-газу составила 23500 л/(ч·дм<sup>3</sup>);

Таким образом, можно сделать вывод, что Ni(Al)-Со катализаторы, изготовленные в форме ПКМКК, позволяют эффективно осуществлять паровой риформинг продуктов ферментации органических веществ. Это направление является перспективным для создания генераторов синтез – газа и водорода для автономных ЭУ на базе ТОТЭ.

## Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы Минобрнауки России (Соглашение №14.607.21.0033).

# Разработка гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей.

# А.Б. Лоскутов, Е.Н. Соснина, А.И. Чивенков, Е.В. Крюков

НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24 mail: e.kryukov@rambler.ru

Широкое применение в электротехнических комплексах и системах электроснабжения твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), отличающихся экологичностью и высоким КПД [1], сдерживается рядом проблем.

При неравномерном суточном групповом графике электрической нагрузки потребителей (ГН) использование энергоустановок (ЭУ) на ТОТЭ неэффективно. Это объясняется низкой маневренностью ЭУ. Выравнивание группового ГН и повышение энергоэффективности ТОТЭ может быть обеспечено использованием в составе ЭУ аккумуляторных батарей.

Учеными Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева разрабатывается экспериментальный образец гибридного источника электроэнергии (ГИЭ) [2] на основе ТОТЭ, включающего системы генерирования, накопления электроэнергии, сопряжения и активно-адаптивную систему управления. Структурная схема ГИЭ приведена на рисунке 1.



----> Информационные потоки (сигналы управления, контроля и измерения)

Рисунок 1 – Структурная схема гибридного источника электроэнергии

Система генерации с модульным электрохимическим генератором (ЭХГ) на ТОТЭ обеспечивает продолжительную работу ГИЭ при заданной мощности потребителя электрической энергии (ЭЭ). За основу взят модифицированный планарный элемент [3], отличающийся улучшенными удельными энергетическими характеристиками и механическими свойствами, а также увеличенной плотностью упаковки.

Система накопления ЭЭ состоит из аккумуляторных батарей (АБ) и емкостного накопителя (ЕН). При снижении нагрузки ниже заданного значения в АБ происходит накопление ЭЭ из сети. В случае превышения нагрузкой заданной мощности АБ отдает в сеть запасенную ЭЭ. Аккумуляторные батареи собираются из высокоемких щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов, отличающихся высокими удельными энергетическими характеристиками [4]. Применение безламельных электродов позволяет обеспечить работу никель-кадмиевых АБ в широком диапазоне зарядных и разрядных плотностей тока и температур, существенно снизить их стоимость и повысить экологичность.

Емкостный накопитель является практически идеальным источником напряжения и предназначен для питания пиковых нагрузок.

Система сопряжения ГИЭ, выполненная на основе преобразователя, объединяет ЭХГ, аккумулирующие элементы и нагрузку. Преобразователь [5] обеспечивает перераспределение токов элементов накопителя ЭЭ в зависимости от величины мгновенной мощности нагрузки.

Установленная мощность ГИЭ (  $S_{\Gamma U \Im}$  ) определяется суммированием трёх составляющих:

$$S_{\Gamma H \ni} = S_{\ni X\Gamma} + S_{A \overline{b}} + S_{EH},$$

где  $S_{3X\Gamma}$  - установленная мощность ЭХГ на ТОТЭ,

S<sub>АБ</sub> - установленная мощность аккумуляторной батареи,

S<sub>ЕН</sub> - установленная мощность емкостного накопителя.

Активно-адаптивная система управления (ААСУ) ГИЭ включает программное и аппаратное обеспечение. Наличие ААСУ позволяет отнести ГИЭ к классу интеллектуальных устройств.

К настоящему времени завершается второй из пяти этапов проекта. Разработаны технологические принципы по созданию модульного ЭХГ на ТОТЭ, а также технология изготовления электродов никель-кадмиевых аккумуляторов. Созданы алгоритмы работы ГИЭ и преобразователя распределения токов. Изготовлены физические модели ЭХГ на ТОТЭ и высокоемких щелочных никель-кадмиевых АБ с безламельными электродами, а также лабораторные стенды для проведения исследований. Планируется исследование физических моделей, разработка эскизной конструкторской документации и изготовление экспериментального образца ГИЭ.

Создание гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления ЭЭ позволит обеспечить надежное и качественное электроснабжение ответственных потребителей [6].

### Литература

[1] Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 280 с.

[2] Разработка научно-технических решений по созданию гибридного источника электроэнергии на основе ТОТЭ и системы накопления для ответственных потребителей: отчет о прикладных научных исследованиях. Этап 1: отчет о НИР (промежуточ.) / Нижегородский государственный технический университет; рук. Лоскутов А.Б.; исполн.: Соснина Е.Н. [и др]. – № ГР 114101670042. – Н. Новгород., 2014 – 200 с.

[3] Пат. WO 2013093607 : МПК H01M8/02; H01M8/12; H01M8/24. Modified planar cell and stack of electrochemical devices based thereon, and method for producing the planar cell and the stack, and a mould for producing the planar cell / Lipilin Aleksandr (RU), Lipilina Viktoria (RU); заявитель и патентообладатель Lipilin Aleksandr (RU), Lipilina Viktoria (RU). - №: WO2012IB02774 20121220; заявл. 20.12.12; опубл. 27.06.13.

[4] Коровин Н.В. Химические источники тока / Н.В. Коровин, А.М. Скундин. – М.: МЭИ, 2003. — 740 с.

[5] Эраносян, С.А. Квазирезонансные источники вторичного электропитания: проблемы, новый взгляд / С.А. Эраносян, В.В. Ланцов // Силовая электроника, 2007. №3. – С. 78-84.

[6] Соснина, Е.Н. О применении энергоустановок на основе ТОТЭ для электроснабжения ответственных потребителей / Е.Н. Соснина, Е.В. Крюков, Л.Е. Веселов // Сборник научно-технических статей XXXIII региональной научно-технической конференции «Актуальный проблемы электроэнергетики». – Н. Новгород: Типография НГТУ, 2014. – с. 58-61.

### <u>1 июля 2015 года</u>

# Подвижность кислорода никелатов-кобальтитов празеодима и нанокомпозитов на их основе, спечённых микроволновым излучением.

В.А. Садыков<sup>1,2</sup>, Н.Ф. Еремеев<sup>1</sup>, В.А. Болотов<sup>1</sup>, Ю.Ю. Танашёв<sup>1</sup>, Д.Г. <sup>°</sup>Аманбаева<sup>1,3</sup>, Ю.Е. Фёдорова<sup>1,4</sup>, Е.М. Садовская<sup>1</sup>, В.С. Музыкантов<sup>1</sup>, А.С. Бобин<sup>1,2</sup>, В.В. Пелипенко<sup>1,3</sup>, Т.А. Кригер<sup>1</sup>, А.В. Ищенко<sup>1,2</sup>, А.И. <sup>°</sup>Лукашевич<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул.Пирогова, д.2 <sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, 630073, Новосибирск,

пр.К.Маркса, д.20

<sup>4</sup>Новосибирский государственный педагогический университет, 630126, Новосибирск, ул. Вилюйская, д.28

Нанокомпозиты  $PrNi_{1-x}Co_xO_{3-\delta} - Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$  известны как перспективные материалы для катодов среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ), характеризующиеся удельной мощностью до 0,4 Вт/см<sup>2</sup> при 700 °С [1]. Оптимизация микроструктуры может позволить достичь ещё более высоких значений. Микроволновое спекание (MBC) – одно из таких направлений, позволяющее получить материалы без примесных фаз и с более однородным распределением частиц по сравнению с традиционными методами спекания (TMC). Данная работа посвящена изучению влияния MBC на структуру, подвижность и поверхностную активность решёточного кислорода  $PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$  и его композита с  $Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ .

Перовскитоподобный (Р) и флюоритоподобный (F) оксиды  $PrNi_{0,5}Co_{0,5}O_{3-\delta}$  (PNC) и  $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$  (YDC) были синтезированы модифицированным методом Пекини. Нанокомпозиты были получены смешиванием порошков PNC и YDC в массовом отношении 1:1 с последующим ультразвуковым диспергированием в изопропаноле. Порошки были спечены при 900 °C, подвергнуты механической активации в течение 5 мин, после чего спрессованы в таблетки и спечены при микроволновым нагреве в специально сконструированной установке при 870 – 1100 °C. Материалы были охарактеризованы РФА и ПЭМ с EDX анализом. Динамика удаления кислорода была изучена методом термопрограммированной десорбции кислорода (ТПД  $O_2$ ). Подвижность и поверхностная активность решёточного кислорода были изучены методами изотопного обмена кислорода с  ${}^{18}O_2$  и  $C^{18}O_2$  в закрытом и проточном (метод SSITKA) реакторах в термопрограммированном режиме (ТПИО).

МВС-образцы РNС содержали фазу орторомбического Р почти без содержания примесей в отличие от ТМС-образцов (Рис. 1,а). Для РNС – YDC, помимо фаз Р и F, наблюдалось наличие примеси  $Pr_6O_{11}$  (Рис. 1,б). Параметры решётки равны 5,374 Å, 7,6140 Å и 5,4034 Å для Р и 5,408 Å для F фаз. В отличие от ТМС, МВС позволило достичь гораздо лучшего спекания при тех же температурах (пористость ~ 14 % для PNC и < 5 % для PNC – YDC).

По данным ТПД О<sub>2</sub>, для PNC характерно два пика десорбции: диффузный с максимумом при ~ 500 °C, соответствующий α-кислороду ( $E_a \sim 50$  кДж/моль), и острый при 880 °C, соответствующий β-кислороду ( $E_a \sim 130$  кДж/моль). Для PNC – YDC характерно 2 пика при примерно тех же температурах, первый ( $E_a \sim 100$  кДж/моль) соответствует каналу быстрой диффузии кислорода в YDC и по междоменным границам P+F, а второй ( $E_a \sim 50$  кДж/моль) – десорбции из перовскита, допированного Се и Y. Общее количество десорбированного кислорода ~ 20 монослоёв для PNC и ~ 50 монослоёв для PNC – YDC, что в ~ 1,5 раза больше по сравнению с TMC-образцами и говорит о вовлечении кислорода объёма доменов в процесс десорбции.

#### <u>1 июля 2015 года</u>



Рисунок 1. Дифрактограммы образцов PrNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3-δ</sub> (а) и PrNi<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>3-δ</sub> – Ce<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> (б), спечённых микроволновым нагревом (1) и традиционным способом при 1000 °C (2) и 1100 °C (3). Температура MBC 1000 °C для PNC и 1100 °C для PNC-YDC. ^ – перовскит Ce<sub>1-x-y</sub>Y<sub>x</sub>Pr<sub>y</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, + – флюорит Ce<sub>0,9</sub>Y<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>, ∨ – Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, ↓ – PrO<sub>2</sub>, \* – Pr<sub>4</sub>(Ni,Co)<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>, ◆ – Ni(Co)O, # – пластилин.

По данным ТПИО, обмен кислорода для PNC и PNC – YDC реализуется по трёхатомному механизму. Константа обмена на поверхности составляет ~ 10<sup>-7</sup> см/с при 700 °C, что сравнимо с TMC-образцами. Кислород решётки достаточно однороден для PNC, в то время как для PNC – YDC можно различить два типа с различающимися на 2 – 3 порядка коэффициентами самодиффузии, где канал быстрой диффузии доминирует. Значения коэффициентов самодиффузии кислорода существенно не отличаются от таковых для TMC-образцов. Характерные значения приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Значения константы обмена на поверхности, коэффициента самодиффузии кислорода при 600 К и их кажущихся энергий активации.

Образец, <i>Т</i> <sub>спекания</sub>	<i>k<sub>ex</sub></i> , см/с	<i>Е<sub>а,k</sub></i> , кДж/моль	<i>D<sub>0</sub></i> , см <sup>2</sup> /с	<i>Е<sub>а,D</sub></i> , кДж/моль
PNC, 1000 °C	$1,2.10^{-9}$	80	8,6·10 <sup>-14</sup>	70
PNC – YDC, 930 °C	$2,4\cdot 10^{-9}$	65	$6,0.10^{-12}$	65

Таким образом, можно заключить, что микроволновое спекание способствует получению более чистых и более плотных образцов по сравнению с традиционными методами спекания, в то время как существенно не влияет или даже увеличивает подвижность и поверхностную активность кислорода.

#### <u>Литература</u>

[1] V. Sadykov, N. Eremeev, G. Alikina, et al, «Oxygen mobility and surface reactivity of  $PrNi_{1-x}Co_xO_{3+\delta} - Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{2-\delta}$  cathode nanocomposites», *Solid State Ionics*, vol.262, 707-712, (2014).

#### <u>1 июля 2015 года</u>

# Quantitative characterisation of Cr-deposition on pure and doped BaCeO<sub>3</sub> and its influence on the electrochemical performance.

## Y. Hou and E.Yu. Konysheva

Department of Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, 215123 Suzhou, China E-mails: elena.konysheva@googlemail.com, <u>elena.konysheva@xjtlu.edu.cn</u>

The degradation of  $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$  and  $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  cathodes in solid oxide fuel cells in the presence of Cr-containing alloys was studied previously under different current loads in details [1-3]. However, there is a fundamental question whether Cr-poisoning of proton conductive ceramic materials would occur and, if it would be, to which extend it will affect their electrochemical performance.

A series of compounds  $Ba(Ce_{1-x}In_x)O_3$ , where x =0-0.5, was ynthesized to evaluate the effect of Cr-deposition.  $Ba(Ce_{1-x}In_x)O_3$  compounds with x = 0, 0.1, 0.2, and 0.3 are single phase perovskites with orthorhombic distortion at room temperature. The lattice parameters and unit cell volume of  $Ba(Ce_{1-x}In_x)O_3$  decrease with the rise in the indium content.  $BaCrO_4$  layer forms on the surface of all compounds during their exposure to air atmosphere containing Cr gaseous species at 700 °C. The formation of  $BaCrO_4$  surface layer was confirmed by XRD, SEM/EDX analysis, and Raman spectroscopy. The total amount of Cr deposited was evaluated by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy.

 $BaCrO_4$  crystallises in orthorhombic space group Pnma at room temperature. Conductivity of  $BaCrO_4$  individual phase and  $BaCrO_4/Ba(Ce_{1-x}In_x)O_3$  combinations was measured in a wide temperature range to estimate the effect of Cr-deposition on the electrochemical performance. Model experiments were carried out to identify the effect of current load on the stability of BaCrO<sub>4</sub> surface layer, its interaction with  $Ba(Ce_{1-x}In_x)O_3$  perovskites and redistribution of chromium between the surface and volume of the perovskites.

#### References

[1] E. Konysheva, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, K. Hilpert, "Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy  $Cr5Fe1Y_2O_3$  and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU", J. Electrochem. Soc., 153(4) A765-A773 (2006).

[2] E. Konysheva, J. Mertens, H. Penkalla, L. Singheiser, K. Hilpert, "Chromium Poisoning of the Porous Composite Cathode: Effect of Cathode Thickness and Current Density", J. Electrochem. Soc., 154 (12) B1252-B1264 (2007).

[3] E. Yu. Konysheva, "Effect of current density on poisoning rate of Co-containing fuel cell cathodes by chromium", Russ. J. Electrochem., 50(7) 630–637 (2014).
# Особенности переноса заряда и процессов диффузии в токовых коллекторах ТОТЭ с поверхностно-модифицированным слоем.

# <u>Н. Деменева,</u> Д. Матвеев, В. Хартон, С. Бредихин

# ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 mail: ladyn@issp.ac.ru

Ферритные нержавеющие стали с высоким содержанием хрома (>16 %) широко используются для изготовления токовых коллекторов ТОТЭ в основном благодаря подходящим значениям КТР. Однако в окислительных условиях катодной камеры ТОТЭ на поверхности стали неизбежно образуются резистивная окалина из  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Si_2O_3$  которая приводит к увеличению сопротивления перехода «токовый коллектор - катод» и вносит значительный вклад в общую деградацию батареи ТОТЭ.

Ранее нами был предложен способ формирования барьерного слоя под поверхностью токового коллектора из нержавеющей стали Crofer 22 APU, блокирующего диффузию хрома к поверхности [1,2]. Было показано, что осаждение металлического покрытия на основе никеля с последующим отжигом в вакууме приводит к формированию В приповерхностном слое токового коллектора уникальной микроструктуры островков из оксидов, сдерживающих диффузию хрома к поверхности. Формирование такого внутренне окисленного слоя подавляет формирование резистивной пленки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности токового коллектора и предотвращает деградацию сопротивления перехода «токовый коллектор-катод» [2]. В настоящей работе исследована связь между изменением приповерхностной микроструктуры токового коллектора из стали Crofer 22 APU с защитным покрытием за счет взаимной диффузии компонентов стали и покрытия и изменением проводимости перехода «токовый коллектор - катод» с течением времени. Исследования состава приповерхностного слоя токового коллектора проведены методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Подробно изучены временные зависимости сопротивления перехода «токовый коллектор – La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> катод». Проведено сопоставление поверхностного сопротивления перехода величины удельного с составом приповерхностного слоя. Процесс переноса заряда описан в рамках модели барьера Шоттки [3,4] для перехода металл - полупроводник. Показано, что изменение во времени сопротивления перехода токовый коллектор- LSM определяется изменением барьера Шоттки, в результате взаимной диффузии материала покрытия и токового коллектора. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение 14.610.21.0007) и РФФИ (Грант №13-03-12408).

#### Литература:

[1]. N. Ledukhovskaya, E. Frolova, G. Strukov, D. Matveev, S. Bredikhin "New Type of Current Collectors with Modified Near-Surface Layer" ECS Transactions, 25 (2) 1523-1528 (2009).

[2]. N. Demeneva, S.Bredikhin "Improvement of Oxidation Resistance of Crofer 22 APU with Modified Surface for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects" ECS Transactions, 57 (1) 2195-2201 (2013)

[3]. S. Bredikhin, T. Hattori, M. Ishigame "Schottky barriers and their properties in superionic crystals" Rhys. Rev. B, 50, p. 2444 – 2449 (1994)

[4]. S.I. Bredikhin, V.N. Bondarev, A.V. Boris, P.V. Pikhisa, W. Weppner "Electronic conductivity and current instability in superionic crystals" Solid State Ionics 81. 19 -28 (1995).

# Релаксационные методы в исследованиях и разработках топливных элементов.

## С.И. Сомов, А.Е. Укше

# ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семёнова, д.1 *e-mail: sergesomov@mail.ru*

Релаксационные методы измерений широко используются в исследованиях и разработках электрохимических устройств. Применительно к задачам создания топливных элементов, эти методы используются на всех этапах разработки и эксплуатации, а именно: при исследование материалов для топливных элементов, при исследовании характеристик электродов, элементов и стеков, при построении моделей электрохимических процессов, изучении динамических характеристик электрохимического генератора. Последнее особенно актуально в связи с тем, что для контроля электрохимического генератора стали применять методы управления с прогнозирующими моделями - MPC (model predictive control).

На сегодня доступен широкий набор технических средств, обеспечивающих выполнение релаксационных измерений. Различные релаксационные методы отличаются по типу тестового сигнала: ступенчатое изменение тока или потенциала, импульс тока/потенциала, гармонический сигнал. Хотя многие релаксационные методы измерений, использующие малые возмущающие сигналы, с формальной точки зрения дают эквивалентные результаты, однако, они отличаются с точки зрения удобства применения, оперативности, помехоустойчивости и точности получаемых данных. Если сравнивать методы, использующие слабые возмущающие сигналы и сигналы большой амплитуды, то в ряде случаев они дают совершенно разные результаты, и их параллельное использование позволяет извлечь ценную информацию о структуре электродов и механизмах процессов.

Для достижения целей исследований весьма важную роль играют способ обработки данных, интерпретация экспериментов и построение моделей процессов. В последние десять – пятнадцать лет для изучения процессов в электрохимических элементах успешно применяется концепция функции распределения времен релаксации - DRT (Distribution of Relaxation Times) [1-3]. В целом ряде исследований показано, что DRT позволяет более обоснованно интерпретировать данные релаксационных экспериментов, и выделить большее число индивидуальных процессов, чем это удается сделать из анализа годографа импеданса. Вычисляя функцию DRT, можно разделить вклад процессов на аноде, катоде и в электролите, без использования электродов сравнения. Так, в работах [4,5] были детально изучены процессы деградации и отравления электродов, и прослежено влияние конкретных факторов на эти процессы.

#### Литература

[1] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy – Theory Experiment and Application, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 2005, p. 530.

[2] A. Leonide, «SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy», PhD thesis, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2010).

[3] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, «Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells».// J. Appl.Electrochem., 32, p. 875 (2002).

[4] A. Kromp, A Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Electrochemistry of Reformate Fueled Ni/8YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells"//ECS Transactions, 57 (2013), pp. 3063-3075.

[5] J. Hayd and E. Ivers-Tiffée, "Detailed Electrochemical Study on Nanoscaled  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  SOFC Thin-Film Cathodes in Dry, Humid and CO<sub>2</sub>-Containing Atmospheres"//Journal of the Electrochemical Society, 160 (2013), pp. F1197 - F1206.

# Техника измерения электрохимических шумов для анализа состояния химических источников тока.

Е.А. Астафьев<sup>1,2</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>, А.Е. Укше<sup>2</sup>, Б.М. Графов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО "Элинс", 109451, г. Москва, ул. Братиславская, д. 16, стр. 1, оф.3. <sup>2</sup>ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-т. академика Семенова, д.1. <sup>3</sup>ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4. mail: potentiostat@mail.ru

Поиск новых методик исследования и тестирования различных ХИТ, в том числе и топливных элементов, является очень важной задачей. Дело в том, что недостаточно создать топливный элемент или батарею с высокими удельными показателями. Необходимо также, чтобы она имела достаточный для ресурс и надежность в работе. В особенно критических приложениях необходим и мониторинг состояния этой батареи в процессе работы. Существует множество как военных, так и гражданских приложений, где внезапный и неконтролируемый выход батареи из строя может привести к очень серьезным последствиям. Поэтому, необходимы как методики, так и специальное позволят тестировать оборудование, которые химический источник тока И диагностировать его неисправность, а также, оценивать остаточный срок службы.

Традиционно эти задачи решаются либо измерением ЭДС батареи, либо импульсным снятием ее нагрузочной характеристики с расчетом внутреннего сопротивления или иных характеристик. В особых случаях, как правило, для маломощных батарей, применяют даже метод импеданса на переменном токе. Однако, эти методики не дают всю необходимую информацию о ресурсе тестируемой батареи, а также о причинах происходящих изменений.

Наиболее современным и прогрессивным методом является анализ электрохимических шумов. Он широко применяется не только в электрохимии, например, в коррозионных испытаниях, но также, и в электронике [1] для анализа состояния электронных компонентов и схем, причем, в том числе, и непосредственно при их работе, а также в других областях [2].

Применительно к химическим источникам тока, метод анализа электрохимических шумов не только может дать информацию о состоянии и ресурсе батареи, но потенциально может раскрыть природу и особенности процессов, происходящих в них. То есть, анализ электрохимических шумов, является очень мощным научноисследовательским методом [3]. Эта особенность обусловлена главным образом специализированным математическим аппаратом [4], применяемым в нем, а также его идейной связью с электрохимическими и иными неравновесными процессами, происходящими в исследуемом объекте.

Однако, этот метод имеет и ряд сложностей. Во-первых, только что упомянутый математический аппарат, требует применения в измерительном оборудовании узлов и средств для достаточно мощной цифровой обработки данных. Эта проблема достаточно легко решается в стационарном исполнении установки для измерения, и, несколько более сложно, в портативном варианте, применяемом в полевых условиях непосредственно на диагностируемом рабочем объекте.

Другой, значительно более сложной задачей является измерение очень малых сигналов на уровне долей микровольт на фоне больших постоянных составляющих величиной в единицы вольт. Для этого применяют две различные схемы работы. Первая из них заключается в аппаратном аналоговом вычитании этой постоянной составляющей на самой первой стадии обработки сигнала. К сожалению, этот метод хорошо работает только при относительно больших амплитудах исследуемой шумовой составляющей, обычно начиная с долей милливольт. Также, в этой схеме необходимо применение масштабирующих усилителей и введения таких понятий, как диапазон усиления, окно измеряемого сигнала и величины сдвига, который применяется при вычитании

постоянной составляющей. Наличие этих особенностей приводит к тому, что шумовые сигналы с большой величиной дрейфа требуют постоянных перестроений измерительной системы под исследуемый объект. Это приводит либо к снижению усиления масштабирующих усилителей, что в свою очередь ведет к потере точности, либо к необходимости сшивок различных массивов данных, что вносит заметные искажения в полезный сигнал и не всегда может быть полностью отфильтровано математическим аппаратом.

Вторая схема работы состоит в применении высокоточного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) без каких либо серьезных стадий аналоговой подготовки измеряемого сигнала. Она лишена описанных выше недостатков, однако имеет принципиальное ограничение, вызванное конечной разрядностью, а значит точностью и разрешением применяемого АЦП. Современные высокоточные АЦП позволяют решить задачу измерения электрохимических шумов на уровне десятков микровольт, что уже может дать важные научные результаты для многих типов ХИТ.

Помимо аппаратных сложностей имеется ряд методических особенностей. Так, например, выше был упомянут дрейф постоянной составляющей. Это крайне неприятное явление характерно для всех химических источников тока в силу особенностей их природы. Этот дрейф далеко не всегда несет в себе полезную для рассматриваемого метода информацию, и, как правило, удаляется на стадии математической обработки. К сожалению, это не всегда проходит без последствий, а также сильно усложняет измерительную установку. Также, этот дрейф является следствием неравновесного состояния исследуемой системы на макроуровне, тогда, как электрохимические шумы по своей природе, в основном соответствуют микроуровню. Нельзя отрицать тот факт, что макронестабильность исследуемой системы влияет и на микроуровень. Для решения этой проблемы приходится отрабатывать измерительные методики с тем, чтобы свети к минимуму как сам дрейф, так и случайные погрешности, вносимые им. Следует отметить, что систематические погрешности легко нивелируются на стадии математической обработки.

Несмотря на упомянутые сложности, метод анализа электрохимических шумов, на сегодняшний день, является одним из самых мощных и перспективных исследовательских и диагностических подходов при работе с химическими источниками тока и не только. Возможно, что его развитие и применение совместно с традиционными электрохимическими методами, такими, как электрохимический импеданс и импульсные методы, даст совершенно новые научные результаты и практические возможности в разработке и диагностике химических источников тока.

[1] Жигальский Г.П. // Радиотехника и электроника. 2005. Т. 50. № 5. С. 517

[2] Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит. 2007. 248 с.

[3] М.Г.Астафьев, Л.С.Каневский, Б.М.Графов, Применение дискретных полиномов Чебышева для анализа электрохимического шума // Электрохимия, 2007, Т.43. №1. С.19-

[4] Б.М.Графов. Ланжевеновский подход к теории равновесных биспектров нелинейных многополюсников. // Электрохимия. 2007. Т.43. №1. С.108-112.

Работа выполнена при поддержке проект Минобрнауки России № 14.604.21.0087 (идентификатор проекта RFMEFIBBB14X0239)

<sup>26.</sup> 

# Разработка эффективных и недорогостоящих газодиффузионных катодов для щелочных Al-воздушных полутопливных элементов.

# Давыдова Е.С., <u>Илюхин А.С.</u>, Антонова Н.Н., Школьников Е.И.

# Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, ул.Ижорская, д.13стр.1 elena.s.davydova@yandex.ru

Разработка высокоэффективных и недорогостоящих неплатиновых катализаторов для водородно-воздушных топливных элементов тесно связана с разработкой катализаторов для газодиффузионных катодов Al-воздушных элементов. Катализаторы на основе пирополимеров азотсодержащих соединений, нанесенных на углеродные носители, разрабатываемые в качестве катализаторов восстановления O<sub>2</sub>, проявляют универсальную каталитическую активность и химическую стабильность во всем интервале pH (от сильно кислых до сильно щелочных сред), что позволяет применять их в низкотемпературных TЭ и элементах Al-воздух [1-3].

В рамках создания Аl-воздушного генератора для малоразмерных беспилотных летательных аппаратов, получение высокой удельной мощности Al-воздушного элемента являлось **приоритетной задачей** данной работы. Для этого были проведены испытания элемента с Al-In сплавом (пластина 4 мм) в роли анода, трехслойным газодиффузионным свободнодышащим катодом (Ni сетка/ГДС/АС) (пластина менее 1 мм), межэлектродным расстоянием 3 мм, с принудительной прокачкой нагретого до 60 °C 8 M NaOH. Газодиффузионный слой (ГДС) изготовлен прокаткой влажной массы, состоящей из 65% сажи и 35% тефлона. Указанный состав гарантирует необходимую газопроницаемость и несмачиваемость ГДС. Поскольку токовые характеристики катодов являются ключевым фактором, ограничивающим характеристики элемента, то **особое внимание было уделено** разработке активного слоя (АС). Свойства АС варьировали изменением его толщины и состава катализатора: от активированного угля марки КАД-молотый до коммерческого катализатора 40% Pt HiSPEC 4000. Нами были синтезированы катализаторы на основе пирополимеров ТМФПСо и ПАН, нанесенных на сажи Vulcan XC72 и Ketjenblack EC-300, как описано в [3, 4].



Рис. 1. Поляризационные кривые на катодах различного состава.

Из рис. 1, на котором представлены поляризационные кривые восстановления О<sub>2</sub>, измеренные на катодах в составе полуэлемента, видно, что применение неплатиновых

катализаторов при загрузке ниже 10 мг/см<sup>2</sup> позволяет получать габаритные токи не ниже, чем на Pt-содержащем электроде, достигая плотности тока до 600 мА/см<sup>2</sup>.

Испытания Al-воздушных элементов показало, что разработанные катоды обеспечивают удельную мощность до 300 мВт/см<sup>2</sup>, что превышает полученные ранее в литературе [5].



Рис. 2. Токовые характеристики АІ-воздушного элемента.

### Литература:

[1] А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов, А.Н. Кузнецова, О.В. Лозовая, Е.С Давыдова, "Катод, не содержащий благородных металлов, для низкотемпературного топливного элемента с протонпроводящим электролитом", ДАН, т. 442, №6, 776-779, (2012).

[2] G.V. Zhutaeva, V.A. Bogdanovskaya, E.S. Davydova, L.P. Kazanskii, M.R. Tarasevich, "Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on Vulcan XC72R carbon black modified by pyrolysis products of cobalt 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)porphyrine in a broad pH interval", J. Solid State Electrochem., vol. 18. 1319-1334, (2014).

[3] E. S. Davydova, M. R. Tarasevich, "Investigation of properties of Co porphyrine pyrolysis products and identification of nature of molecular oxygen reduction active centers in basic electrolyte", Protect. Met. & Phys. Chem. Surf., vol. 51, No. 2, 240-247, (2015).

[4] Е.С. Давыдова, А.Ю. Рычагов, И.И. Пономарев, Ив. И. Пономарев, Д.Ю. Разоренов, М.Р. Тарасевич, "Пиролизованный полиакрилонитрил как перспективный электродный материал для электрохимических источников тока", Электрохимическая энергетика, т. 13, №3, 119-135, (2013).

[5] D.R.Egan et al. "Developments in electrode materials and electrolytes for aluminium-air batteries". J.of Power Sources, 236, 293-310 (2013).

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект 14-50-00124).

# Оборудование компании НКЦ «ЛАБТЕСТ» для исследования состава и свойств компонентов твердооксидных топливных элементов.

### А.Ю.Румянцев, В.С. Данилов

# ООО «НКЦ ЛАБТЕСТ», 123557, Москва, Большой Тишинский переулок 38 mail: ayr@lab-test.ru

Компания ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» специализируется на поставке и поддержке исследовательского оборудования для анализа состава и свойств самых разнообразных материалов. Наиболее интересным для исследования аккумуляторов водорода и топливных элементов на их основе, с нашей точки зрения, является оборудование производства Quantachrome (США), позволяющее методами волюмометрии, термогравиметрии и анализа газового потока определять удельную поверхность образцов, характер пористости и размеры пор, каталитическую активность твердофазных катализаторов, а также, исследовать физическую и химическую сорбцию водорода и других газов на различных материалах.

Так волюметрический анализатор удельной поверхности и пористости NOVA позволяет проводить простой, быстрый и точный анализ удельной поверхности по многоточечному методу BET, анализаторы iSorb позволяют проводить исследования процессов сорбции водорода, метана или других газов под давлением до 100 или 200 бар, анализаторы ChemStar позволяют проводить всесторонние исследования катализаторов, используемых для каталитической конверсии в ТОТЭ.

Методами атомной спектроскопии можно проводить точный анализ состава материалов топливных элементов. При этом ICP-спектрометры Teledyne Leeman Labs (США) обеспечивают точное определение примесей в оксидных материалах, а системы разложения пробы Environmental Express (США) позволяют легко и без потерь перевести оксидные материалы в раствор. Рентгеновские спектрометры Xenemetrics (Израиль) позволяют проводить прямой элементный анализ, как матрицы оксидных материалов, так и примесей без перевода пробы в раствор.

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» также предлагает такие «классические» методы спектрального анализа как спектрофотометрия – обычная, дифференциальная и производная. Ранее данный метод был наиболее широко используемым при определении РЗЭ в смесях. Надежные двухлучевые исследовательские спектрофотометры производит фирма JASCO (Япония).

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» обеспечивает не только поставку, но и запуск, и сервисное обслуживание приборов, так что, приобретая прибор у нас, вы не столкнетесь с необходимостью поиска сервисной службы или запчастей и расходных материалов для прибора зарубежного производителя – все это предоставляется нашей сервисной службой.

# Электролиты для современных электрохимических устройств накопления и генерирования энергии.

# Ю.А. Добровольский

ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1

# Особенности структурных характеристик и свойств отечественной мембраны типа Aquivion.

<u>В.С. Лихоманов</u><sup>1</sup>, О.Н. Примаченко<sup>1</sup>, Ю.В. Кульвелис<sup>2</sup>, О.Н. Корчагин<sup>3</sup>, В.А. Богдановская<sup>3</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>3</sup>, С.С. Иванчев<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, Биржевой проезд, д.6 <sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Федеральное государственное бюджетное учреждение Петербургсский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук mail: VLikhomanov@gmail.com

Открытие и разработка фирмой DuPont перфторированных мембран Nafion и организация их промышленного производства на долгие десятилетия утвердило лидерство мембран Nafion как оптимального материала для топливных элементов [1,2].

Первые сомнения в этом возникли в связи с публикациями фирмы Solvey Solexis [3], в которых было обращено внимание на возможность оптимизации эксплуатационных свойств перфторированных мембран при снижении длинны ответвлений с сульфогруппой (рис. 1.)



Рис. 1. Химическая структура иономеров Nafion и Aquivion.

В предлагаемом Вашему вниманию сообщении мы попытаемся рассмотреть преимущества новой перфторированной мембраны типа Aquivion перед Nafion [4] и на основе собственных экспериментальных данных по получению в нашей лаборатории материала типа Aquivion [5] изучить реальные перспективы этих преимуществ.

Для этого нами был разработан и запатентован способ получения сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и 2-фторсульфонилперфторэтилвинилового эфира (ПФЭВЭ) новым методом водно-эмульсионной сополимеризации, позволяющий получить мембранный материал типа Aquivion с возможностью регулирования эквивалентной массы (ЭМ) и молекулярной массы [5].

Нами были изучены протонная проводимость И водоудерживающие характеристики полученных мембран [6], вольт-амперные характеристики мембраны в топливного элемента (TЭ). Найдены оптимальные соотношения составе структурированной и неструктурированной воды в синтезированном нами материале и соответствие оптимальной ЭМ ранее определенной в литературе.

Полученные данные подтвердили вывод о возможности эксплуатации новых мембран при более высоких температурах по сравнению с мембранами Nafion.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) изучены особенности тонкой структуры мембран типа Aquivion и выявлены различия по сравнению с мембранами Nafion.

Проведено стресс-тестирование мембран типа Aquivion и показана более высокая устойчивость их по сравнению с мембранами Nafion.

Исследования продолжаются.

Литература

[1] US Patent 3041317, 1962.

[2] US Patent 3282875, 1966.

[3] A.Siu, J.Schmeisser, S.Holdcroft. // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. № 12. P. 6072-6080.

[4] Stassi A., Gatto I., Passalacqula E., Antonucci V., Arico A.C., Merlo L., Oldani C., Pagano E. "Perfomance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation" Journal of Power Sources, vol.196, N21, pp.8925-8930 (2011).

[5] Патент РФ №2545182, опубликовано 27.03.2015 Бюл. № 9.

[6] V. S. Likhomanov, O. N. Primachenko, and S. S. Ivanchev. «Thermodynamic Properties of Water in Perfluuorinated Membranes of Nafion and Aquivion Types, Prepared by Emulsion Polymerization» Russian Journal of Applied Chemistry, vol.87, N9, pp.1217–1222 (2014).

# Плазменные технологии для топливных элементов и энергоустановок.

# <u>Фатеев В.Н.</u>, Алексеева О.К., Порембский В.И., Маркелов В.В., Пушкарев А.С., Михалев А.И.

## НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Одними из ключевых компонентов топливных элементов и электролизеров являются электрокатализаторы и мембранно-электродные блоки на их основе. К сожалению, кислотные свойства мембраны (твердого полимерного электролита) и ее высокая чувствительность к многовалентным ионам не позволяют использовать в качестве электродных материалов-катализаторов такие металлы, как никель, кобальт, железо и многие другие. Реально, с учетом требований к высокой активности катализаторов, на данном этапе используются металлы платиновой группы (обычно платина для топливных элементов и платина, иридий и рутений или их оксиды для электролизеров). Самыми распространенными методами синтеза таких катализаторов до сих пор остаются химические (восстановление соединений соответствующих металлов, в первую очередь, в жидкой, а также газовой фазе), хотя они имеют ряд существенных ограничений по химическому и фазовому составу катализатора (например, невозможность получения некоторых сплавов) и характеризуются многостадийностью процесса. Наряду с этим, для защиты основных конструкционных элементов электролизеров и топливных элементов (биполярных пластин и коллекторов тока на основе титана) так же используются металлы платиновой группы и достаточно дорогостоящие технологии. Все это вместе существенно увеличивает стоимость систем с ТПЭ и тормозит их коммерциализацию. В данной работе были исследованы возможности физических методов (ионной имплантации и магнетронного напыления) синтеза катализаторов на углеродных носителях и получения защитных покрытий на конструкционных материалах. Было показано, что ионная имплантация с энергиями ионов 1-5 кэВ и, особенно, ее сочетание с магнетронным напылением позволяет эффективно решать проблемы защиты титановых конструкционных материалов от коррозии/окисления при минимальном расходе металлов платиновой группы. Для синтеза катализаторов максимально эффективным оказалось магнетронное напыление с одновременной имплантацией низкоэнергетических (менее 1 кэВ) ионов в импульсном режиме. Были получены платиновые катализаторы на саже Vulcane, восстановленном оксиде графена и нановолокнах с удельной поверхностью до 120 м<sup>2</sup>/г. Катализаторы показали высокую эффективность в топливном элементе и на катоде электролизера. Особо следует подчеркнуть одностадийность высокую чистоту получения И процесса электрокатализаторов.

Плазменные технологии также представляют несомненный интерес и для получения водорода из природного газа и других органических материалов, т.к. малочувствительны к типу исходного сырья.

Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00111).

# Получение водорода из спиртов на биметаллических катализаторах и фосфатах со структурой Насикон.

<sup>1</sup>А.А. Лыткина, <sup>1,2</sup>А.Б. Ильин, <sup>1</sup>Н.В. Орехова, <sup>1</sup>М.М. Ермилова, <sup>1</sup>Миронова Е.Ю., <sup>1,2</sup>А.Б. Ярославцев.

<sup>1</sup>ИНХС им.А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 29 <sup>2</sup>ИОНХ им.Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31

Одним из привлекательных методов получения водорода является паровой риформинг спиртов. Этот подход вполне можно рассматривать как основанный на возобновляемом сырье, поскольку спирты могут производиться из биомассы, отходов древесины и т.д. [1]. Наиболее активными катализаторами риформинга спиртов являются биметаллические системы. Для проведения процесса они наносятся на носитель, который способствует его эффективному протеканию [2]. Хорошо известны носители на основе оксида алюминия, однако их существенным недостатком может являться закоксовывание катализатора, чего в ряде случаев можно избежать при использовании носителей на основе углеродных материалов. В то же время могут представлять интерес и некоторые другие подходы, например получение водорода из спиртов на катализаторах, основанных на фосфатах [3]. Для эффективного использования в низкотемпературных топливных элементах необходим высокочистый водород. Особенно осложняют их работу примеси СО, в то время как в ходе всех описанных выше процессов СО является одним из доминирующих продуктов. Избавиться от его микропримесей удается только при фильтрации водорода через мембраны на основе палладиевых сплавов. В то же время введение таких мембран в исследуемые процессы может также существенно улучшить выход и селективность процесса за счет смещения термодинамического равновесия при отводе одного из продуктов реакции – водорода [4].

В данном докладе рассмотрены результаты исследования нескольких возможных способов получения водорода на биметаллических катализаторах медь-никель и системах, включающих благородные металлы (Rh, Ru, Pd, Pt) на носителях на основе оксида циркония и наноалмазов, а также двойных фосфатов лития циркония допированных переходными элементами как в обычных каталитических реакторах, так и включающих мембраны на основе палладия.

Биметаллические катализаторы получались на разных углеродных наноструктурированных носителях, включая детонационные наноалмазы, сажу "Вулкан" и полученную на основе пиролизованного полиакрилонитрила. Двойные фосфаты литияциркония допированные переходными элеметами получались золь-гель методом. Полученные катализаторы были характеризованы с помощью термического и рентгенофазового анализа, сорбции азота, электронной микроскопии.

Паровой риформинг этанола достаточно интенсивно протекает на Pt, Ru, Ni, Cu, Pt-Ni, Pt-Cu и Pt-Ru катализаторах, нанесенных на детонационные наноалмазы. Максимальной эффективностью отличаются моно- и биметаллические катализаторы на основе рутения и сплава Pt-Ru. Выход водорода также существенно зависит от предварительной обработки поверхности наноалмазов. Следует отметить, что сами по себе детонационные наноалмазы проявляют небольшую каталитическую активность в процессах риформинга. Однако в обычных условиях в этих системах формируется большое количество побочных продуктов, включая CO. Существенно понизить количество образующегося CO удалось при использовании мембранного реактора. Кроме того, данный подход позволил получить ультрачистый водород.

Паровой риформинг метанола на катализаторах на основе сплавов на основе благородных металлов и даже Cu-Ni позволяет получить существенно более чистый водород с низким содержанием СО. Подобраны каталитические системы, в которых реакция приводит лишь к образованию водорода и углекислого газа с небольшими количествами СО. Показано, что в данной системе катализ протекает по

85

бифункциональному механизму с активным участием носителя. Катализаторы, полученные с использованием углеродного носителя с хорошо развитой поверхностью на основе сажи показывают существенно более низкую каталитическую активность по сравнению с детонационными наноалмазами, поверхность которых содержит значительное число функциональных кислородсодержащих группировок. При этом система Ru-Rh является более активной по сравнению с Cu-Ni. Сходной активностью отличаются и катализаторы на носителе на базе ZrO<sub>2</sub>. При этом активность этих систем существенным образом зависит от поверхности оксида циркония.

Как и в случае парового риформинга этанола, удалось повысить выход и селективность процесса, применяя мембранные реакторы, в которых такие гранулированные катализаторы использовались в сочетании с мембраной на основе палладиевого сплава. Дополнительным преимуществом данной системы является возможность выделения ультрачистого водорода.

Катализаторы на основе двойных фосфатов проявляют достаточно высокую активность в процессе дегидратации и дегидрирования спиртов. В первом случае это позволяет получать из этанола этилен и диэтиловый эфир. В то же время введение в состав фосфатов переходных металлов, способных участвовать в окислительновосстановительных реакциях, позволяет получать из спиртов водород и продукты каталитической сшивки с удлинением углеводородной цепочки. Наиболее высокая селективность в процессах производства водорода достигалась при сравнительно низких 250°C. температурах ло Проведение данного процесса в реакторах с палладийсодержащими мембранами так же, как и в предыдущих случаях, позволяет обеспечить получение чистого водорода и повысить производительность процесса. Однако соотношение водород/спирт при этом не превышает 0,6. При высоких температурах выход водорода из спирта вновь существенно возрастает. Однако при этом механизм процесса изменяется и основным сопутствующими продуктами становятся непредельные углеводороды. Процесс с катализаторами на основе двойных фосфатов вряд ли может рассматриваться в качестве эффективного пути получения водорода, но показывает возможность получения других ценных продуктов или использования его в других процессах, включая паровую конверсию.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП (проект 2014-14-579-0005).

#### Литература

[1] A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, A. Basile «Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review», *Renewable and Sustain Energy Rev.* vol.29, 355-368 (2014).

[2] S. Sa, H. Silva, L. Brandao, J.M. Sousa, A. Mendes «Catalysts for methanol steam reforming – A review», *Appl. Catal. B: Environmental.* vol.99, 43-57 (2010)

[3] M.M. Ermilova, M.V. Sukhanov, R.S. Borisov, N.V. Orekhova, V.I. Pet'kov, S.A. Novikova, A.B. II'in, A.B. Yaroslavtsev «Synthesis of the new framework phosphates and their catalytic activity in ethanol conversion into hydrocarbons», *Catalysis Today*. vol. 193, 37-41 (2012).

[4] Н.Л. Басов, М.М. Ермилова, Н.В. Орехова, А.Б. Ярославцев «Мембранный катализ в процессах дегидрирования и производства водорода». *Успехи химии*, Т.82, №4, с.352-368 (2013).

# Электрокаталитические слои на основе графено-подобных материалов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом.

<u>С.А. Григорьев<sup>1</sup></u>, А.С. Пушкарев<sup>1,2</sup>, И.В. Марусева<sup>1,2</sup>, В.Н. Калиниченко<sup>3</sup>, В.Н. Фатеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет МЭИ», 111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная улица, д. 14

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>3</sup> ООО «Научно-производственная фирма «Делтарус», 141700, Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Лихачевский проезд, д. 5(Б), стр. 2 e-mail: sergey.grigoriev@outlook.com

В рамках данного доклада рассмотрены аспекты применения восстановленного оксида графена (ВОГ), углеродных нановолокон (УНВ) и других наноуглеродных материалов в качестве носителей или компонентов электрокатализаторов и электрокаталитических слоев электрохимических систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ).

В частности, синтезирован и исследован ВОГ с удельной поверхностью около 600  ${\rm m}^2/{\rm r}$ . Синтез наночастиц платиновых металлов проводился методом магнетронно-ионного распыления в импульсном режиме. Изготовлена и испытана серия мембранно-электродных блоков (МЭБ), в которых в состав электрокаталитических композиций добавлялся ВОГ в количестве 0-10% от массы электрокатализатора Pt/Vulcan XC-72. Установлено, что оптимальное содержание ВОГ в активном слое топливного элемента составляет от 1 до 5% масс. в зависимости от состава и параметров работы МЭБ.

УНВ синтезированы методом химического восстановления из газовой фазы. Показано, что в высокотемпературном топливном элементе, использующем в качестве ТПЭ допированную фосфорной кислотой полибензимидазольную мембрану, катализатор Pt/УНВ более стабилен, чем Pt/Vulcan XC-72. В электролизере воды с ТПЭ применение Pt/УНВ позволило снизить перенапряжение реакции электрогенерации водорода по сравнению с Pt/Vulcan XC-72.

Разработка метода синтеза ВОГ, УНВ и их структурные исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-29-04071 офи\_м. Синтез наноструктурных электрокатализаторов методом магнетронно-ионного распыления и их структурные и электрохимические исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00111). Испытания МЭБ проведены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания № 2014/123.

# Создание высокоактивных и стабильных катализаторов на основе нонотрубок и модифицированной платины для топливных элементов.

<u>В.А. Богдановская</u><sup>1</sup>, Э.М. Кольцова<sup>2</sup>, Г.В. Жутаева<sup>1</sup>, А.В Кузов<sup>1</sup>, М.В. Радина<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>1</sup>, Н.Н. Гаврилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им.А.Н. Фрумкина РАН 119071,Москва, Ленинский пр., 31,к.4 <sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева. Москва, Миусская площадь, 9.

Платиновые катализаторы на углеродных носителях являются вплоть до настоящего времени единственной коммерциализуемой каталитической системой, которая обеспечивает функционирование водородо-воздушных ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом. Однако Pt/C коммерческие катализаторы деградируют в процессе длительных испытаний. Это связано с тем, что катодные катализаторы находятся в коррозионно агрессивной среде (pH~ 0; атмосфера O<sub>2</sub>, температура 60 -85 <sup>0</sup>C), что вызывает окисление как собственно металлической фазы, так и углеродного материала и разрушение активного слоя катода мембранно-электродного блока (МЭБ). Одним из перспективных путей повышения коррозионной устойчивости катализаторов является поиск новых носителей, которые по своей коррозионной устойчивости превосходят турбостратный углерод. Среди углеродных материалов устойчивых к окислению и, величина удельной поверхности которых может быть изменена в широких пределах, что носителей каталитически активных центров, углеродные нанотрубки в важно лля наибольшей степени отвечают этим требованиям.

Оптимизирован метод синтеза мультистенных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных каталитическим пиролизом метана. Проведена их функционализация путем окислительной обработки в кислотах. Синтез катализаторов осуществляли на УНТ, подвергнутых "мягкому" окислению (УНТ1А), которое обеспечивало рост удельной поверхности по БЭТ и количества кислородсодержащих групп на поверхности. С использованием метода химического и электрохимического коррозионного воздействия показана более высокая коррозионная устойчивость нанотрубок по сравнению с турбостратным углеродом. Это выражается в незначительном изменении количества кислорода на поверхности и величины площади электрохимически активной поверхности (ЭАП). Так, при химическом тестировании величина ЭАП сажи ХС72 уменьшается после 100 часов обработки в серной кислоте, а после электрохимического циклирования в интервале потенциалов 0.6 ÷ 1.3 В увеличивается. Для УНТ как циклирование в этой области потенциалов, так и химическая обработка практически не приводят к изменению ЭАП и количества хемосорбированного кислорода. Количественное величины сопоставление результатов химической и электрохимической обработки, которое впервые проведено в данной работе, позволяет сделать вывод о преимуществах коррозионного тестирования химическим методом. Химическое тестирование в большей степени моделирует условия длительных испытаний катализаторов на носителях в составе мембранно-электродных блоков ТЭ с точки зрения оценки стабильности углеродного материала – носителя каталитически активных центров.

Разработаны жидкофазный (полиольный) и термохимический методы для синтеза моноплатиновой системы (Pt/C) и для модифицирования платины кобальтом (PtCo/C). Более высокие характеристики, достигаемые в каталитических системах, представляющих сплавы платины с переходными металлами, обусловлены эффектами сплавообразования и получением структур в виде ядро-оболочка, где оболочка обогащена платиной, а ядро представляет собой сплав металлов. Свойства платины в составе оболочки отличаются от свойств моноплатинового катализатора. При синтезе полиольным методом Pt/C катализатора с массовым содержанием платины 20 и 40% величина массовой активности в модельных условиях при потенциале 0.9 В составляет 45 – 50 А/г<sub>Pt</sub>, и 55 – 60 А/г<sub>Pt</sub>, соответственно. Основная цель при использовании УНТ в качестве носителя заключалась

в повышении коррозионной устойчивости каталитической системы. Испытания каталитических систем при циклировании потенциала электрода в модельных условиях показало, что катализаторы на УНТ имеют высокую коррозионную устойчивость, что выражается только в незначительном изменении величины удельной поверхности платины. Для Pt/УНТ1A катализатора снижение поверхности Pt не превышает 15% от начального, для 20PtCo/УНТ1A снижение не превышает 6%., а для катализаторов, синтезированных на саже снижение поверхности достигает 50% от начальной.

Влияние электрохимического коррозионного воздействия (циклирование потенциала в интервале 0.6 – 1.3 В) на характеристики катализаторов, синтезированных на УНТ 1А.						
Катализатор, (метод синтеза)	Число циклов	S <sub>Pt</sub> , м²/г	Е <sub>ст.</sub> , В(овэ)	і, А/г <sub>Рt</sub> , при E=0.90 В	Число электроно в, п	E <sub>1/2</sub> ,B
20Pt/УНТ1А (полиольный)	0	62	0.97	40	3.6	0.83
	1000	53	0.98	45	3.7	0.86
20PtCo/УНТ1А, (термохимич.)	0	51	0.99	60	3.8	0.88
	1000	48	0.98	70	3.8	0.88



Кривая 1 –до циклирования, кривая 2 – после циклирования

Полученные данные подтверждают более высокую устойчивость коррозионную катализаторов при использовании В качестве носителя УНТ, а также о перспективности PtCo/YHT катализатора.

Методика

формирования МЭБ с новыми катализаторами основана на результатах, полученных нами ранее [1] для формирования МЭБ на основе коммерческого катализатора Pt/C и включала проведение исследований по зависимости характеристик ΤЭ количества от катализатора, иономера, типа ГДС и условий формирования МЭБ. Показано. что

количество платины, при котором достигаются необходимые минимальное характеристики для коммерческого и синтезированных катализаторов составляет 0.43 ÷ 0.45 мг<sub>рt</sub>/см<sup>2</sup>. Количество иономера в составе активного слоя катода было выбрано равным 0.6 (иономер/углеродный материал). Методом экспресс тестирования (циклирование напряжения) проведено тестирование МЭБ с катализаторами, содержащими 20 и 40мас.% Рt (коммерческим и синтезированным) в интервале потенциалов 0.6 -1.1 и 0.6 - 1.3 В. Показано, что характеристики МЭБ не уступают МЭБ на основе коммерческой каталитической системы, составляют при плотности тока 0.5 A/cm<sup>2</sup> 0.76 B в атмосфере кислорода и имеют значительно большую устойчивость каталитических систем на основе УНТ, которая превосходит коммерческий катализатор более чем в два раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту РФФИ № 14-29-04026

[1] Вениамин Аваков, Вера Богдановская, Михаил Тарасевич, Анатолий Чалых и др. «Исследование деградации МЭБ водородо-кислородного (воздушного) ТЭ в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения» Электрохимия. Т.50, с. 858-874 (2014).

# О возможности запуска и эксплуатации электролизеров с твердым полимерным электролитом при отрицательных температурах.

# Е.К. Лютикова, С.В. Акелькина, В.В. Пименов, С.Е. Сальников, И.В. Марусева, <u>В.Н. Фатеев</u>

# НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

(ТПЭ) Электролизеры с твердым полимерным электролитом обладают существенными достоинствами, такими как высокая эффективность, экологическая инерционность. высокий pecvpc высокий чистота, низкая уровень И взрывопожаробезопасности. При этом они обеспечивают получение водорода (и кислорода) высокой степени чистоты, необходимой для топливных элементов с ТПЭ. Они весьма привлекательны для создания децентрализованного энергообеспечения на базе систем возобновляемой энергетики, но здесь определенным сдерживающим моментом является ограниченность температурного интервала их эксплуатации (выше 0°С, т.к. реагентом является деионизированная вода). Необходимость постоянного поддержания положительных температур в электролизном помещении требует большого расхода энергии и существенно понижает общий КПД системы. При этом в случае аварии в системе энергоснабжения и падения температуры ниже 0°С возникает опасность выхода электролизера из строя. Целью данной работы явилось исследование возможности пуска электролизера с ТПЭ при отрицательных температурах с использование водно-спиртовых растворов. Показано, что выдержка электролизера после удаления из него воды при -15- -20°С практически не влияет на рабочие характеристики электролизера после его повторного нагрева до рабочих (+20...+90°С) температур. Исследования по возможности растворов водно-этанольных для запуска и/или использования эксплуатации электролизера с ТПЭ при отрицательных температурах (до -20°С) показали, что при непродолжительном применении растворов с содержанием спирта 10-40% масс. водноэтанольные растворы мало влияют на рабочие параметры электролизера. Здесь «положительное» влияние этанола на скорость анодной реакции компенсируется увеличением сопротивления мембраны и снижением скорости катодного процесса за счет пассивации/отравления платинового катализатора как самим этанолом, так и продуктами его окисления. Следует отметить, что такие продукты как формальдегид и уксусная кислота не являются критичными для эффективного функционирования электролизера. Длительное использование водно-этанольных растворов снижает характеристики электролизера, по-видимому, за счет накопления продуктов его окисления. Использование Pt-Ru и Pt-Sn катализаторов, полученных методом магнетронного напыления, позволяет несколько улучшить вольт-амперные характеристики, но, по-видимому, не решает полностью вышеназванных проблем. Установлено, что при -15...-20°С сопротивление мембраны в водно-этанольных растворах не является критичным и подача водноэтанольных растворов в электролизную ячейку при -15...-20°C позволяет начать электролиз воды при напряжении 2,0-2,2 В и токах 0,07-0,13 А/см<sup>2</sup>. Это позволяет обеспечить саморазогрев электролизной ячейки и дальнейшее использование деионизованной воды. Таким образом, водно-этанольные растворы позволяют решить проблему «холодного пуска» электролизера с ТПЭ, однако для этой цели должна быть проведена его предварительная «консервация» - удаление жидкой воды из электролизной ячейки.

Данная работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-29-00111).

# Опыт использования топливных элементов в беспилотной авиации.

# А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.В. Чуб, В.И. Павлов.

# ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1

В докладе представлены как Мировые, так и Российские, в том числе полученных в ИПХФ РАН, достижения в области применения энергоустановок на основе топливных элементов в качестве основного источника энергии для беспилотных летательных аппаратов малого класса. Описаны сравнительные характеристики энергоустановок различного типа, применяемых в БПЛА, и представлены их преимущества и недостатки.

Подавляющее количество беспилотных аппаратов с временем работы более двух часов работают на ДВС. Ограниченное время работы электролетов на аккумуляторах серьезно ограничивают применимость и радиус действия БЛА малой размерности.

В настоящий момент, топливные элементы рассматриваются как один из основных источников энергии для малозаметных беспилотных летательных аппаратов, причем это относится ко всем размерностям БЛА, особенно малоразмерным. Это связано с тем, что беспилотные аппараты на электрической тяге обладают рядом преимуществ:

- Малошумность. Для привода БЛА используется электродвигатель.
- Отсутствие теплового следа.
- Заправка топливом производится быстрее, чем зарядка аккумуляторов.
- Длительность работы.

В настоящий момент в авиационной технике испытания топливных элементов были проведены для беспилотных летательных аппаратов как самолетного, так и вертолетного типа, кроме того появились сообщения о создании аппаратов мультикоптерного класса с питанием от топливных элементов. Энергоустановки на основе топливных элементов активно разрабатывается во многих странах: США, Израиле, Сингапуре, Германии, России и других странах. Основной проблемой при использовании топливных элементов в составе БПЛА является широкий спектр условий окружающей среды в которой может осуществляться полет, это температуры от -40 до + 60, относительная влажность от 15 до 100 % отн. Это значительно усложняет возможность применения топливных элементов.

Исследования топливных элементов в условиях работы в составе энергоустановки БЛА малой размерности показывают, что отношение запасенной энергии к массе источника энергии в топливных элементах при любых способах хранения энергии превышает характеристики литий-ионных аккумуляторов начиная с двух часов времени использования, а при использовании высокоемких систем хранения водорода – уже от одно часа использования. Текущие образцы энергоустановок на топливных элементах для летательных аппаратов имеют в 3 – 6 раз более высокую удельную энергоемкость по сравнению с существующими литиевыми аккумуляторами. Она составляет от 450 до 700 Вт\*ч/кг, в зависимости от типа используемого источника водорода.

Одной из существенных проблем для внедрения топливных элементов в авиации является сложность хранения водорода на борту. В большинстве случаев для этого используются баллоны высокого давления, однако их применение не безопасно и требует создания заправочной инфраструктуры. Кроме того, массовая доля водорода в таких системах не велика и ограничена 5-6 % масс. Во многих странах активно исследуется возможность использования химических источников водорода для питания топливных элементов на борту БПЛА. Такие источники имеют массовую долю водорода до 10 % масс., что позволяет существенно увеличить время непрерывного полета.

# Ионообменные нанокомпозитные полимерные мембраны «ПТФЭсульфированный полистирол».

# Э.Ф. Абдрашитов<sup>1</sup>, Д.А. Крицкая<sup>1</sup>, В.Ч. Бокун<sup>1</sup>, <u>Е.А. Сангинов</u><sup>2</sup>, К.С. Новикова<sup>2,3</sup>, А.Н. Пономарев<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1, корпус 10 <sup>2</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семенова, д.1 <sup>3</sup>ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 32 mail: ponom@binep.ac.ru

Ионообменные нанокомпозитные мембраны на основе матрицы ПТФЭ, обладающей высокой термостабильностью, химической стабильностью и хорошими механическими свойствами, с внедренной ионопроводящей фазой представляются интересными и перспективными в практическом плане. Ранее подобные мембраны на основе матриц некоторых полимеров (поливинилиденфторид, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полипропилен) с неплохими транспортными и физико-механическими характеристиками были получены нами сравнительно несложным методом термической полимеризации стирола, сорбируемого в матрицу из раствора, с последующим сульфированием внедренного ПС [1]. Однако такой прямой путь не может быть реализован с использованием матрицы ПТФЭ, так как этот полимер практически не сорбирует мономер и другие жидкости.

Для реализации желаемого синтеза нами использован известный эффект образования фибриллярно-пористой структуры в полимерных пленках, растягиваемых в адсорбционно-активной жидкости и приобретающих в результате способность сорбировать эти жидкости в образующихся нано-порах [2]. Используя этот эффект, нами были синтезированы нанокомпозитные мембраны ПТФЭ-ПС-SO<sub>3</sub>H путем термической полимеризации стирола в растянутую ПТФЭ-пленку, погруженную в раствор мономера, с последующим сульфированием внедренного ПС. Таким методом оказалось возможным имплантировать в матрицу до 70 – 80 % (вес) ПС и получать мембраны с большой обменной емкостью – до 2,3 мг-экв/г.



Рис. 1. Зависимость удельной протонной проводимости мембран ПТФЭ-ПС- SO<sub>3</sub>H (полые точки), насыщенных водой, от обменной емкости при 25С. Темные точки - значения удельной проводимости мембран Нафион-115 и МФ-4СК.

На рис. 1 приведена зависимость удельной протонной проводимости мембран ПТФЭ-ПС-SO<sub>3</sub>H, Нафион-115 и МФ-4СК, насыщенных водой, ( $\sigma_w$ ) от их обменной емкости. Синтезированные мембраны, как можно видеть, обладают высокой протонной проводимостью, сохраняя хорошие физико-механические свойства.

Синтезированные мембраны ПТФЭ-ПС-SO<sub>3</sub>H (M-1, OE = 1.66 ммоль/г; M-2, OE = 2.23 ммоль/г) и Нафион-115 для сравнения были испытаны в качестве электролита в составе воздушно-водородного ТЭ. В качестве электродов использовали газодиффузионные слои (Toray Carbon Paper) с нанесенным катализатором Pt/C (25 масс. % Pt, загрузка Pt - 0.4 мг Pt/см<sup>2</sup>), содержащим 30 масс.% сухого Nafion<sup>®</sup>. Относительная влажность водорода и воздуха составляла 100RH. Полученные вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ представлены на рис. 2.



Рис. 2. Вольтамперные и мощностные характеристики водородно-воздушных ТЭ на основе синтезированных мембран М-1, М-2 и мембраны Нафион-115. *t*=24±2°C; RH<sub>H2</sub>= RH<sub>воздуха</sub>=100%; поток газов: 0,1 л/мин (H<sub>2</sub>), 0,4 л/мин (воздух). p(H<sub>2</sub>)=p(воздух)=1 атм

Можно видеть, что падение напряжения ТЭ при токах более 200 мА/см<sup>2</sup> в случае синтезированных мембран М-1 и М-2 существенно меньше, а максимальная снимаемая мощность в 1,5 раза больше, чем в случае Нафиона-115, 160 и 110 мВт/см<sup>2</sup>, соответственно. Учитывая низкое сопротивление ячеек (<0.3 Ом/см<sup>2</sup>), можно заключить, что лимитирующим процессом при высоких плотностях тока, вероятно, является диффузия кислорода, ограниченная затоплением катодной области, что наиболее выражено в случае мембраны Нафион-115.

#### Литература

[1] Emil F. Abdrashitov, Veslav Ch. Bokun, Dina A. Kritskaya, Evgeny A. Sanginov, Ardalion N. Ponomarev, Yury A. Dobrovolsky «Synthesis and properties of the PVDF-based proton exchange membranes with incorporated cross-linked sulphonated polystyrene for fuel cells», Solid State Ionics, vol. 251, 9–12, (2013).

[2] Л.М. Ярышева, Е.Г. Рухля, А.Ю. Ярышева, А.Л. Волынский, Н.Ф. Бакеев «Крейзинг как метод создания полимерных смесей», Обзорный Журнал по Химии, т. 2, № 1, 3–21 (2012).

Работа поддержана грантом Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 1 «Наноструктуры: химия, физика, биология, основы технологий. Наноматериалы»

# Синтез наноразмерных катализаторов для топливных элементов с использованием полимерных комплексов металлов с основаниями Шиффа.

**О.В.**Левин<sup>1</sup>, А.М.Тимонов<sup>2</sup>, Н.А.Кузнецов<sup>1</sup>, М.В.Новожилова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург Университетская наб., 7-9 <sup>2</sup> РГПУ им. А.И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург наб. реки Мойки, 48, корп. 5, mail: levin@chem.spbu.ru

Катализаторы на базе оксидов переходных металлов широко используются в низкотемпературных топливных элементах для катализа реакции восстановления кислорода. Они также рассматриваются в качестве промотеров или даже альтернативы платиновым катализаторам в спиртовых топливных элементах.

Предлагаемый нами метод позволяет получить активный катализатор из плёнок полимерных комплексов металлов при помощи их гидролиза или термического разложения. Для получения катализатора используются полимерные пленки комплексов металлов с основаниями Шиффа. Такие полимеры могут состоять как из комплекса одного металла, так из смеси комплексов различных металлов. И в том, и в другом случае наносятся на поверхность любой проводящей подложки комплексы методом электрополимеризации, образуя равномерное покрытие контроллируемой толщины. Полимерные плёнки могут быть легко разрушены термолизом или щелочным гидролизом, при этом из полимерной матрицы удаляются органические лиганды, а оксиды металлов остаются на подложке. За счёт того, что атомы металла равномерно распределены в исходных плёнках, получаемые катализаторы содержат наноразмерные частицы гидроксидов или оксидов металлов, имеют равномерную структуру с возможностью синтеза частиц необходимого размера или тонких плёнок. Состав катализаторов может варьироваться в широких пределах за счёт изменения состава исходных полимеров.

Таким образом, предложенный метод синтеза оксидов металлов из полимерных координационных соединений позволяет создавать равномерные покрытия наноструктурированных катализаторов требуемого состава по достаточно простой методике, что позволит добиться большей эффективности топливных элементов при снижении их стоимости. Нами были получены полимерные пленки, являющиеся основой для синтеза трёх типов катализаторов:

1) Материалы на основе гидроксидов никеля, полученные окислительным гидролизом полимерных комплексов;

2) Материалы на основе оксидов металлов, полученные термическим разложением полимерных пленок;

3) Материалы на основе наночастиц благородных металлов, допированных оксидами переходных металлов, синтезированных с использованием пленок полимерных комплексов переходных металлов в качестве темплатов.

Для всех трех типов катализаторов были подобраны условия синтеза, позволяющие получить покрытия, состоящие из частиц с характерным размером порядка 10 нм. Изучение электрохимических свойств подтвердило электрокаталитическую активность всех исследованных систем по отношению к реакциям электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-29-04057 офи-м). Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности».

# Деградация МЭБ водородо-воздушных ТЭ в зависимости от состава и рабочих условий.

# А.В. Кузов, О.В. Корчагин, А.Д. Модестов, М.Р. Тарасевич

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31 e-mail: scourge@mail.ru

Рабочий ресурс и стабильность водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) сегодня являются важнейшими вопросами, тормозящими повсеместное внедрение химических источников тока (ХИТ) такого типа. В данной работе исследовано влияние на скорость и механизм деградационных процессов архитектуры мембранно-электродного блока (МЭБ) и рабочих условий водородо-воздушных ТЭ.

При изготовлении МЭБ были использованы коммерческие моноплатиновые катализаторы с 60-70 мас.% содержанием платины (Johnson & Matthey марки HiSPEC 9100 и 13100) на дисперсном углеродном носителе (Kajin-300). Катализаторы такого типа на сегодняшний день являются оптимально сбалансированными системами в отношении активности платины и её стабильности.

Проведено исследование влияния количества катализатора (в широком диапазоне от 0.1 до 2.0 мг/см<sup>2</sup> активного слоя) и иономера в активном слое (AC) катода (в диапазоне содержаний иономера по отношению к саже-носителю катализатора заданном соотношением N/C от 0.05 до 2.0) на его функциональные параметры: вольтамперные характеристики, обеспечение ионного транспорта, эффективность транспортных процессов подвода газов и отвода воды в AC, стабильность катализатора при ресурсных испытаниях. Дополнительно рассмотрено влияние на стабильность МЭБ типа мембраны.

Характер деградационных процессов в МЭБ при ресурсных испытаниях был исследован комплексом специально разработанных методов ускоренного стресс тестирования (УСТ), что позволяет оказывать на МЭБ воздействие эквивалентное эксплуатационным режимам ХИТ и в краткие сроки достигать деградационных изменений, отвечающих продолжительной работе ТЭ в стационарных режимах. Методом УСТ исследованы влияние состава МЭБ и условий испытаний (давление, температура, относительная влажность) на стабильность и морфологию катализаторов в АС анода и катода, состояние мембраны и МЭБ в целом. Методами физико-химического анализа (РДА, РФЭС, титрование) изучены изменения, происходящие в ходе ресурсных испытаний МЭБ, последствия деградационных процессов.

На основании полученных результатов сделано заключение о влиянии состава МЭБ и условий испытания водородо-воздушных ТЭ на стабильность их работы. Показано, что при использовании 60-70 масс % моноплатиновых Pt/C катализаторов на катоде водородовоздушного ТЭ оптимальное количество катализатора лежит в интервале 0.5 – 1.0 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup> при соотношении N/C равном 0.6-1.0 По результатам, полученным электрохимическими и структурными методами анализа, установлено, что снижение площади активной поверхности катодного катализатора обусловлено рекристаллизацией с укрупнением частиц Pt, а также её растворением с выходом в твёрдый полимерный электролит. Определены условия наиболее устойчивого функционирования водородо-воздушных ТЭ на основе моноплатиновых катализаторов.

# High-temperature phase transformation in La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25</sub> proton conductor.

S.N. Savvin<sup>1</sup>, <u>A.V. Shlyakhtina<sup>2</sup></u>, D.A. Belov<sup>2,3</sup>, A.N. Shchegolikhin<sup>4</sup>, I.V. Kolbanev<sup>2</sup>, O.K. Karyagina<sup>4</sup>, L.G. Shcherbakova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain

<sup>2</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991, Russia

<sup>3</sup>Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow 119991, Russia

<sup>4</sup>Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4,

Moscow 119991, Russia

Email: annash@chph.ras.ru, annashl@inbox.ru

Among the  $Ln_{5.5}WO_{12-\delta}$  (26.7 mol.%  $Ln_2O_3$ ; Ln = La, Nd) family of rear-earth tungstates,  $La_{5.5}WO_{12-\delta}$  has attracted particular interest because of its high proton conductivity reaching  $1.5 \times 10^{-3}$  S/cm at 600°C in wet atmosphere [1]. The average crystal structure of  $La_{5.5}WO_{12-\delta}$  was described as cubic and its relation to fluorite was established. We have recently shown that Zr-doped rare-earth molybdates  $Ln_{5.4}Zr_{0.6}MoO_{12.3}$  (Ln=Nd, Sm, Dy) and  $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$  possess appreciable mixed electron-proton conductivity in the low and intermediate temperature range [2,3]. Unfortunately, due to the tendency to form complex superstructures with large unit cells, the precise determination of the crystal structure of fluorite-like rare-earth molybdates has been problematic. The purpose of this study is to demonstrate that a cubic fluorite-like (F\*) to rhombohedral (R) phase transformation takes place in  $La_{5.5}WO_{11.25}$  between 1650 °C and 1600°C and discuss its implications for the proton conductivity.

Order-disorder R-F\* structure transformation in the temperature interval 1600-1650 °C was observed in the La<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25</sub>. The powder XRD and Raman spectroscopic studies revealed the presence 2 parent cubic fluorite-like and rhombohedral type structures. The total conductivity of low- and high temperature phases in dry and wet atmospheres is being investigated.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 13-03-00680). by the Presidium of the Russian Academy of Sciences (program Synthesis of Inorganic Substances with Controlled Properties and Fabrication of Related Functional Materials, grant no. 17/2015).

**References** 

[1] C. Solis, S. Escolastico, R. Haugsrud, J.M. Serra "La<sub>5.5</sub>WO<sub>12- $\delta$ </sub> Characterization on Transport Properties under Oxidizing Conditions: A Conductivity Relaxation Study", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, 11124-11131, (2011).

[2] S.N. Savvin, A.V. Shlyakhtina, I.V. Kolbanev, A.V. Knotko, D.A. Belov, L.G. Shcherbakova, P. Nuñez "Zr-doped samarium molybdates – potential mixed electron-proton conductors" *Solid State Ionics*, Vol. 262, 713-718, (2014).

[3] S.N. Savvin, A.V. Shlyakhtina, A.B. Borunova, L.G. Shcherbakova, J.C. Ruiz-Morales, P. Nuñez "Crystal structure and proton conductivity of some Zr-doped rare-earth molybdates" *Solid State Ionics*, Vol. 271, 91-97, (2015).

# Высокотемпературная протонная проводимость пирохлоров $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$ (*M* – Sc, In, Mg).

<u>А.Г. Краснов</u><sup>1</sup>, И.В. Пийр<sup>1</sup>, М.М. Пискайкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Республика Коми, ул. Первомайская, 48 <sup>2</sup>Ухтинский государственный технический университет, 169300, Ухта, Республика Коми, ул. Первомайская, 13, mail: alexey-krasnov@rambler.ru

Интерес к материалам, обладающим протонной проводимостью при температуре ниже 600 °C, обусловлен снижением стоимости протонпроводящих ТОТЭ и расширением области их применении [1]. Согласно литературным данным материалы со структурой пирохлора обладают протонной проводимостью до 500 °C [2].

Титанат висмута со структурой пирохлора  $Bi_{2-x}Ti_2O_6O_{1-y}$ , благодаря возможной дефектности по подрешетке висмута и, следовательно, кислородной О' подрешетке, может обладать ионной проводимостью. Однако термическая нестабильность ограничивает его широкое применение и получение с помощью традиционных реакций твердофазного синтеза [3]. Допирование пирохлора титаната висмута позволяет повысить термостабильность, и приводит к появлению новых свойств у получаемых соединений.

Целью данной работы было изучение протонного транспорта в образцах  $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$  (*M* – Sc, In, Mg) в зависимости от природы, количества атомов допанта и от распределения его атомов по катионным позициям структуры пирохлора.

Твердые растворы  $Bi_{2-y}M_xTi_2O_{7-\delta}$  (M-Sc, In, Mg) были получены реакцией твердофазного синтеза исходя из соответствующих оксидов (для допантов – Sc, In), а также методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (в случае Mg-содержащих образцов). Количества всех реагентов рассчитывали в соответствии со стехиометрическими формулами синтезируемых соединений. Области гомогенности образования структуры пирохлора были установлены с помощью методов РФА и СЭМ.

Выполнено ДСК и ТГ исследование образцов и показана их стабильность вплоть до температуры плавления, которая зависит от природы и количества допанта.

Однофазные образцы были спрессованы в виде таблеток толщиной 1-2 мм и диаметром 12-13 мм и обожжены для получения плотной керамики. Торцы таблеток покрывали серебряной пастой методом вжигания. Электрические свойства были изучены двухзондовым методом, используя мост переменного тока RLC MT-4090.

Сопоставлением пикнометрической И рентгенографической плотности рассчитанной для вариантов различного распределения атомов Sc, In, Mg по катионным позициям структуры пирохлора  $A_2B_2O_7$  показано, что атомы Sc, In, Mg преимущественно распределяются в А-позиции пирохлора до содержания допанта, соответствующего полному заселению вакантных позиций висмута. Наилучшие результаты полнопрофильного анализа (по Ритвельду) соединения Bi<sub>16</sub>Ti<sub>2</sub>Sc<sub>0.4</sub>O<sub>7</sub> получены для варианта, распределения всех атомов скандия по позициям висмута с учетом смещения атомов висмута и скандия из позиций 16с в позиции 96h (рис.1) [4].



Рис. 1. Теоретическая и экспериментальная рентгенограммы и их разностный профиль для  $Bi_{1.6}Sc_{0.4}Ti_2O_{7-\delta}$  (T = 298 K, a = 10.327617 Å;  $R_p = 5.56$  %;  $R_{wp} = 7.39$ ; %;  $\chi^2 = 3.67$ )



Рис. 2. Температурные зависимости удельной проводимости а) Bi<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6.7</sub>; б) Bi<sub>1.6</sub>Sc<sub>0.4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при частоте 1 кГц.

Для образцов с большой дефектностью в позициях висмута (например,  $Bi_{1.6}Sc_{0.2}Ti_2O_{6.7}$  – рис. 2a) и, следовательно, с вакансиями в подрешетке O', наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур 240-640 °C (протонный транспорт). Для соединений с полностью занятыми позициями висмута ( $Bi_{1.6}Sc_{0.4}Ti_2O_7$ ) температурные зависимости проводимости при нагревании во влажной атмосфере и при охлаждении на воздухе совпадают. Аналогичная ситуация характерная и для In-, Mg- содержащих образцов.

#### Литература

[1] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, E. Traversa «Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Proton-Conducting Electrolytes Stable», Adv. Mater., vol.24, №2, 195–208, (2012).

[2] K.E.J. Purenius, E. Ahlberg, C.S. Knee «Proton conductivity in  $Ln_{1.96}Ca_{0.04}Sn_2O_{7-\delta}$  (Ln=La, Sm, Yb) pyrochlores as a function of the lanthanide size», Solid State Ionics, vol.181. No27–28, 1258–1263, (2010).

[3] J. R. Esquivel-Elizondo, B.B. Hinojosa, J.C. Nino «Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: It Is Not What You Have Read», Chem. Mater., vol.23, №22, 4965–4974, (2011).

[4] A.L. Hector, S.B. Wiggin «Synthesis and structural study of stoichiometric Bi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore», J. Solid State Chem., vol.177, №1, 139–145, (2004).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-09173 А; № 14-03-31175 мол\_а)

# Proton conductivity in rare-earth molybdates $Ln_{6-x}Zr_xMoO_{12+\delta}$ (Ln= La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho; x=0, 0.2, 0.6).

# S.N. Savvin<sup>1</sup>, <u>A.V. Shlyakhtina<sup>2</sup></u>\*, I.V. Kolbanev<sup>2</sup>, L.G. Shcherbakova<sup>2</sup>, J. C. Ruiz-Morales<sup>1</sup>, P. Nuñez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Inorganic Chemistry, University of La Laguna, 38200, La Laguna, Tenerife, Spain

<sup>2</sup>Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Email: annash@chph.ras.ru, annashl@inbox.ru

The fluorite-like  $Ln_{5.4}Zr_{0.6}MoO_{12.3-\delta}$  (Ln = Nd, Sm, Dy, Ho) (06LnZMO) have similar total conductivity of the order of  $5 \cdot 10^{-4}$  S/cm at 800°C in air. Their conductivity seems to be dominated by ionic defects at low temperatures, while at high temperatures or under the atmosphere of Ar-5% H<sub>2</sub> electronic conduction prevails. Under oxidizing conditions electron holes were found to be dominant charge carriers in  $Ln_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$  (02LZMO) and Nd<sub>5.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>MoO<sub>12.3-\delta</sub> (06NZMO) at high and intermediate temperatures respectively. We argue that proton conduction may exist in 06NZMO, 06SZMO, 06DZMO and 06HoZMO in the temperature range of 250–530°C in wet atmospheres. The relative contribution of protons to the total conductivity of 06LnZMO in air gradually decreases on going from Nd to Ho. 06NZMO demonstrated much better hydration characteristics than the rest of the molybdates did under mild reducing conditions. Among the samples studied,  $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$  showed the highest total conductivity in wet air (about 2.5×10<sup>-5</sup> S/cm at 500°C), which was found to be entirely due to the bulk transport. The total conductivity of  $La_{5.8}Zr_{0.2}MoO_{12.1}$  was found to be dominated by ionic charge carriers at intermediate oxygen partial pressures and high temperatures.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 13-03-00680), by the Presidium of the Russian Academy of Sciences (program Synthesis of Inorganic Substances with Controlled Properties and Fabrication of Related Functional Materials, grant no. 17/2015). We also acknowledge the financial support provided by the Spanish government through the National research programme (grant MAT2010-16007, co-financed by FEDER funds).

# Синтез и физико-химические свойства композиционных анодов на основе протонного электролита La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ScO<sub>3-δ</sub>.

# А.В. Кузьмин, М.С.Плеханов, Н.М. Богданович, С.В. Плаксин, А.С. Фарленков

# ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20 mail: a.kuzmin@ihte.uran.ru

Возникший в последние десятилетия интерес к альтернативной энергетике стимулировал активные разработки генераторов энергии на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Основными составляющими ТОТЭ являются катод, анод и электролитическая мембрана, кислород-ионная в классическом варианте. Использование протонпроводящих оксидов позволяет снизить рабочие температуры топливного элемента благодаря сравнительно низкой энергии активации протонной проводимости. Так же, увеличения эффективности ТОТЭ можно добиться, используя технологию нанесения электролита в виде тонкой пленки на несущий электрод (катод или анод), уменьшая его толщину и, как следствие, сопротивление.

При разработке тонкопленочных протонных ТОТЭ важным аспектом является создание эффективных несущих электродов, которые будут обеспечивать хорошие электрохимические характеристики, обладать близкими с электролитом значениями термического расширения, сохраняя при этом инертность относительно электролита и газовой фазы при температурах формирования и работы ТОТЭ. Одним из перспективных вариантов является использование, в качестве несущего анода, композиционных материалов на основе материала электролита и металла. Керамическая составляющая обеспечивает прочность и жесткость микроструктуры электрода в течение эксплуатации, хороший контакт с электролита, расширение зоны трехфазной границы, на которой протекает электродная реакция. Металлический компонент композиции отвечает за хорошие электрофизические характеристики.

Цель настоящего исследования – разработка технологии получений несущих композиционных анодов на основе протонного электролита LaScO<sub>3</sub>, и 3d металлов. В химическое рамках работы изучено взаимодействие отдельных компонентов композиционных анодов, получены температурные зависимости линейного расширения и электропроводности электродов и электролита в условиях работы ТОТЭ. Для композиций Ni-La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>ScO<sub>3-δ</sub> изучены закономерности формирования микроструктуры и физикохимических свойств материала в зависимости от условий синтеза. По данным РФА и РФС был обнаружен эффект сублимации никеля при высокой температуре синтеза с поверхностного слоя образца. Сублимационный эффект подтверждается методом растровой электронной микроскопии. По микрофотографиям проведена оценка морфологии поверхности: размеров зерен фазы электролита, металла и размера пор.

Проведенные работы являются важным этапом при создании единичного топливного элемента с несущим анодом и тонкопленочным протонным электролитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-29-04013. Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

# Алюминий и магний как латентные источники водорода.

# Б. М. Булычев<sup>1,2</sup>, О.В. Кравченко<sup>1,2</sup>, Л.Г. Севастьянова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, <sup>2</sup> Limited Liability Company «HandyPower», Moscow, 125419 Russia <u>e-mail</u>: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

Проблема водородной энергетики, сформулированная более 40 лет тому назад и казавшаяся достаточно простой для исполнения, не решена удовлетворительным образом до настоящего времени. Одна из причин – отсутствие эффективных и экономически приемлемых способов генерации и хранения водорода, поиск которых продолжается по всем направлениям химических и биохимических наук.

Для решения локальных задач, где вопросы цены не особенно актуальны, нам представляется целесообразным использование веществ, являющихся латентными источниками водорода, т.е. веществ которые потенциально способны генерировать водород, хотя и не содержат его в явном виде. К таким веществам, прежде всего, относятся металлы, находящиеся в левой части ряда напряжений и которые при окислении водой способны выделять водород. Среди них наиболее интересны Al и Mg, дающие 1.24 и 0.92 л H<sub>2</sub>/г M, соответственно. Однако их окисление водой без применения особых методов активации невозможно. В случае Al наиболее эффективна его механохимическая активация в планетарных мельницах в присутствии Ga-In сплавов (галлам). В этом случае достаточно 2-6 масс.% галламы и 3 минутной экспозиции в мельнице, чтобы благодаря эффекту Ребиндера окислить 1 г металла в дистиллированной воде с выделением 100% рассчитанного количества водорода со скоростями до 4000 мл H<sub>2</sub>/г Al мин [1]. На этом материале в ОИВТ AH сконструировано и изготовлено устройство для подзарядки мобильных телефонов.

Активация магния требует принципиально иного подхода. Этот металл имеет менее плотную окисную пленку и медленно реагирует в водными растворами солей целочных и щелочно-земельных металлов. Скорость реакции окисления ускоряется на 1.5-2 порядка при окислении в тех же растворах классических сплавов магния, содержащих от 4 до 15 масс.% Ni, Co, Cu, что указывает на электрохимический механизм реакции [2]. Стоимость этих присадок не идет в сравнение с стоимостью галлия и индия, но приготовление самих сплавов достаточно деликатный и энергозатратный процесс, который может быть существен упрощен при использовании метода «механического» сплавления в планетарных мельницах. «Механические" сплавы, получаемые из порошков магния и металлов-активаторов, в водно-солевых растворах ведут себя аналогично классическим сплавом, но их ассортимент может быть существенно больше. Таким образом, например, может быть получен «сплав» магния с железом, не существующий в «классическом» варианте. Этот «сплав» показал наибольшую активность в реакции окисления водными растворами солей среди подобных ему механических и классических сплавов.

Следующий и логичный шаг упрощения процесса окислеиия магния – полный отказ от использования любых сплавов, но применение для его окисления бинарных растворов солей, т.е. растворов, содержащий соль непереходного металла (обычно NaCl) и соль переходного металла (обычно хлориды металлов триады железа и меди) [3]. Применение этих композиций позволяет не только упростить метод генерации водорода, но в отличие от активированного алюминия сделать ее регулируемой и проводит реакцию окисления в режиме работы аппарата Киппа.

# Литература

[1] A.V. lyukhina, O.V. Kravchenko, B.M. Bulychev, E.I. Shkolnikov, Mechanochemical activation of aluminium with gallams for hydrogen evolution from water, *International Journal* of Hydrogen Energy, vol. 35,  $N_{0}$  5, pp. 1905-1910 (2010)

[2] Kravchenko O.V., Sevastyanova L.G., Urvanov S.A., Bulychev B.M.

Formation of hydrogen from oxidation of Mg, Mg alloys and mixture with Ni, Co, Co and Fe in aqueous salt solutions, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, № 11, c. 5522-5527 (2014)

[3] O.V. Kravchenko, L.G.Sevastyanova<sup>\*</sup>, V.K. Genchel, B.M. Bulychev, Hydrogen generation from magnesium oxidation by water in presence of halides of transitions metalls. *International Journal of Hydrogen Energy* (2015) in press/

# Металлогидридные системы хранения водорода для резервного электроснабжения и аккумулирования энергии.

# **Б.П.Тарасов**

# ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д. 1 mail: tarasov@icp.ac.ru

В настоящее время в качестве резервных и автономных систем электроснабжения коммерческие электрогенераторы (бензиновые используются и дизельные) И электрохимические аккумуляторные батареи (свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные, натрий-серные и литий-ионные). Такие системы не в полной мере удовлетворяют современным требованиям по удельным характеристикам, сроку службы, экологичности, стоимости владения и времени запуска. Предлагающиеся в качестве альтернативы водородные системы резервного электропитания на основе водород-воздушных топливных элементов позволяют устранить некоторые из указанных недостатков, но возникает проблема компактного и безопасного хранения водорода [1]. Нами предложено для хранения водорода использовать разрабатываемые в течение многих лет металлогидридные аккумуляторы водорода, которые могут заправляться водородом из баллонов высокого давления, из химических генераторов водорода (каталитическая конверсия природного газа, термическое разложение гидридов, гидролиз металлов или гидридов), получаемым электролизным разложением воды и т.д. [2]. Проведенные экономические расчеты показывают, что в диапазоне мощностей до 100 кВт водородные системы проигрывают по себестоимости электрогенераторным И электроаккумуляторным системам, но выигрывают по совокупной цене владения уже через 5 лет [3, 4]. Водородные системы резервного электропитания могут быть востребованы для телекоммуникационной, транспортной и компьютерной инфраструктур для энергообеспечения автономных объектов с высокими требованиями по И экологичности и шумности.

Если к водородной системе электроснабжения добавить электролизер, то водород можно использовать для аккумулирования энергии: при избытке электроэнергии электролизный генератор производит водород, который поглощается металлогидридным аккумулятором, при недостатке электроэнергии водород из металлогидрида обеспечивает питанием топливный элемент, преобразующий химическую энергию окисления водорода в электрическую [4]. Основными преимуществами использования водорода как энергоносителя являются отсутствие загрязнения окружающей среды, высокий КПД преобразования энергии и надежность. Предлагаемые системы аккумулирования электроэнергии необходимы для повышения эффективности использования как традиционных, так и возобновляемых источников энергии, а также для снижения экологической нагрузки на природу. Такие системы могут использоваться для выравнивания суточного графика нагрузки в промышленных и бытовых электроэнергии. Литература

[1] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь «Проблемы хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода», *Рос. хим. ж.*, т. L, № 6, 34-48 (2006).

[2] B.P. Tarasov «Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, No. 1, 1196-1199 (2011).

[3] Б.П. Тарасов «Материалы и системы для водородного аккумулирования энергии для возобновляемой энергетики», *Альтер. энергетика и экология*, № 15, 10-16 (2013).

[4] Б.П. Тарасов, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, А.В. Сивак, А.М. Кашин «Системы аккумулирования энергии», *Альтер. энергетика и экология*, № 22, 30-41 (2014).

# Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные электроды для высокотемпературного топливного элемента на полибензимидазольной мембране.

И.И. Пономарев<sup>1</sup>, <u>К.М. Скупов<sup>1</sup></u>, Д.Ю. Разоренов<sup>1</sup>, В.Г. Жигалина<sup>2</sup>, О.М. Жигалина<sup>2</sup>, Ив.И. Пономарев<sup>1</sup>, Ю.А. Волкова<sup>1</sup>, М.С. Кондратенко<sup>3</sup>, С.С. Букалов<sup>1</sup>, Е.С. Давыдова<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59.

<sup>3</sup>Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1-2.

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31.

Уменьшение содержания благородных металлов (таких как платина, палладий и т.д.) является одной из самых важных целей в развитии топливных элементов. Обычно платина наносится в виде наночастиц на пористый углеродный носитель. Углеродные материалы на основе пиролизованных полимеров могут быть широко использованы для самых разнообразных электрохимических источников тока в качестве электродов. К примеру, волокна на основе пиролизованного полиакрилонитрила исследуются в качестве катализаторов для реакции электрохимического восстановления кислорода, и даже в качестве возможных заменителей благородных металлов в катоде топливного элемента. Сбаллансированное сочетание электронной проводимости, ионной проводимости, газопроницаемости и каталитической активности электрода является необходимым условием работы топливного элемента. Углеродные нановолокнистые материалы были получены в результате последовательного окисления и пиролиза нановолокнистых электроспиннинговых матов на основе полиакрилонитрила и после осажления наночастиц Pt на поверхность использованы в качестве газодиффузионных электродов для высокотемпературного водородо-воздушного топливного элемента на полибензимидазольной (ПБИ) протонпроводящей мембране [1]. В отличие от традиционного способа получения электродов, в котором наночастицы катализатора (Pt) находятся на поверхности сажи, напыляемой на проводящую подложку (угольную бумагу или ткань) в виде "чернил", в данной работе осаждение и формирование наночастиц Pt осуществлялось на поверхности углеродных нановолокон, которые образуют единый газодиффузионный углеродный материал. Полученные электроды были испытаны и показали свою хорошую работоспособность в водородо-воздушном топливном элементе на ПБИ мембране.

# Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: офи-м 14-29-04011, офи-м 11-03-12115, мол-а 14-03-31964 и программы Президиума РАН ОХНМ-7.

# Список литературы

[1] И.И. Пономарев, Ив.И. Пономарев, И.Ю. Филатов, Ю.Н. Филатов, Д.Ю. Разоренов, Ю.А. Волкова, О.М. Жигалина, В.Г. Жигалина, В.В. Гребенев, Н.А. Киселев, «Дизайн электродов на основе углеродного нановолокнистогонетканного материала для мембранно-электродного блока топливного элемента на полибензимидазольной мембране», Доклады академии наук, 2013, т.448, №6, сс. 670-674.

# Композитные мембраны на основе сплавов ванадия для выделения водорода из газовых смесей.

#### В.Н. Алимов, А.О. Буснюк, Е.Ю. Передистов, М.Е. Ноткин, А.И. Лившиц

ООО «МЕВОДЭНА», 193232 СПб пр. Большевиков , 22 корп. 1 , офис 103 mail: alimov\_vasilii@mail.ru

Вопреки принятому мнению об уникальной способности Pd пропускать водород, найдено, что транспорт водорода сквозь решётку металлов 5 группы происходит на порядки быстрее при такой же 100%-ной селективности [1-3]. Это обусловлено тем, что по сравнению с Pd в ОЦК решётках металлов 5 группы атомы Н обладают значительно более высокой подвижностью, и в этих металлах существенно выше растворимость водорода. Однако, поверхность этих химически активных металлов покрыта неметаллическими плёнками, блокирующими как диссоциативную абсорбцию молекул H<sub>2</sub> в решётку металла, так и ассоциативную (в виде молекул H<sub>2</sub>) десорбцию атомов H, продиффундировавших сквозь металлическую решётку [4]. В результате, мембраны из V, Nb, Та практически непроницаемы для водорода.

Для того чтобы использовать рекордную скорость транскристаллического переноса водорода, характерную для металлов 5 группы, входная и выходная поверхности мембран из этих металлов покрываются тонким слоем Pd [2, 3], который (1) обеспечивает катализ диссоциативно-ассоциативных процессов при абсорбции-десорбции молекул  $H_2$ , (2) защищает мембрану от коррозии при рабочих температурах (300-600 °C).



Рис.1. Зависимость плотности проникающего потока водорода через мембраны из сплавов V-Pd. Данные для стандартного палладиевого сплава В-1 приведены для сравнения.

Практическое применение композитных мембран на основе ванадия и ниобия осложняет высокая концентрация растворённого в них водорода. Результатом являются сильная водородная дилатация и обусловленные ею проблемы, в частности, проблема соединения мембраны с конструкционными материалами.

Решением представляется создание в качестве материала композитных мембран сплавов металлов 5-й группы с оптимизированной растворимостью водорода[5]. Работа в этом направлении ведётся авторами в рамках проекта фонда Сколково. Первые такие сплавы найдены, из них созданы образцы плоских и трубчатых мембран. На рис. 1

представлены данные по проницаемости композитных мембран на основе сплавов замещения V-Pd. Растворимость водорода в этих сплавах и, соответственно, водородная дилатация существенно снижены по сравнению с чистым ванадием. При этом проницаемость по водороду остаётся весьма высокой и, в частности, в несколько раз превосходит проницаемость палладиевых сплавов (например, сплава B-1).

Анализ экспериментальных данных и их сравнение с данными по растворимости водорода в сплавах V-Pd показывает, что коэффициент диффузии водорода, D, в этих сплавах снижается в области рабочих температур (350-450 °C) не более, чем в 1.5-2 раза по сравнению с D в чистом ванадии, который в свою очередь является рекордным среди всех металлов и известных сплавов.

#### Литература

[1] А.И. Лившиц, М.Е. Ноткин, Сверхпроницаемость ниобиевой перегородки по атомами и ионам водорода, Письма в ЖТФ 7 (1981) 1417

[2] Alimov VN, Busnyuk AO, Notkin ME, Livshits AI.Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. Journal of Membrane Science 2014; 457:103–112.

[3] H. Yukawa, T.Nambu, Y.Matsumoto, V–W alloy membranes for hydrogen purification J. Alloys Compd.509, 2011, 881–884.

[4] Y. Hatano, K. Watanabe, A. Livshits, A. Busnyuk, V. Alimov, Y. Nakamura, Sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen. J. Chem. Phys, 127, 204707 (2007) 1-13.

[5] Paglieri SN, Wermer JR, Buxbaum RE, Ciocco MV, Howard BH and Morreale BD. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V–10Pd, Energy Materials 2008; 83:169–76.

# Низкотемпературный водородо-кислородный топливный элемент с неплатиновыми катодными катализаторами.

# <u>О.В. Корчагин<sup>1</sup></u>, В.А. Богдановская<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>1</sup>, А.В. Кузов<sup>1</sup>, Г.В. Жутаева<sup>1</sup>, М.В. Радина<sup>1</sup>, В.В. Жариков<sup>2</sup>, В.Т. Новиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4 <sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9 mail: oleg-kor83@mail.ru

В настоящее время около 90% на мировом рынке топливных элементов (ТЭ) составляет доля низкотемпературных водородо-кислородных (воздушных) ТЭ с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). К достоинствам этих ТЭ относятся высокие габаритные характеристики, относительно небольшие затраты на питание периферийного оборудования и возможность реализации в портативных вариантах. Одним из главных недостатков прототипов ТЭ, реализованных на данный момент, является необходимость использования в составе электродов платиносодержащих катализаторов. В задачи настоящей работы входили исследование ряда неплатиновых катодных каталитических систем на основе модифицированных углеродных материалов, а также их испытания в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) водородо-кислородного ΤЭ с протонпроводящим и анионпроводящим электролитами.





9100) (1.0 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup>). 2, 2': Катодный катализатор – 60% Pt/C (HiSPEC 9100) (0.4 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup>), анодный катализатор – 60% Pt/C (HiSPEC 9100) (1.0 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup>).

Методом пиролиза металлорганических соединений кобальта и железа на поверхности высокодисперсных углеродных носителей (сажа XC-72 и углеродные нанотрубки) синтезирован ряд катодных каталитических систем. Охарактеризованы структура синтезированных катализаторов, а также их электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода в модельных условиях в кислом и щелочном электролитах.

водородо-кислородного Разработана архитектура МЭБ ΤЭ основе на предложенных неплатиновых катализаторов и ТПЭ протонпроводящего (Nafion<sup>®</sup>) и анионпроводящего (Tokuyama Corp.) типов. Проведены испытания ТЭ, включающие исследование влияния состава катодного катализатора и природы ТПЭ на достигаемые вольтамперные характеристики МЭБ. Установлено сближение характеристик МЭБ на основе платинового и неплатинового катода при использовании анионпроводящего электролита в щелочной форме (рис. 1). Дано расширенное обоснование этого эффекта с учетом представлений о кинетике и механизме восстановления кислорода при различных рН, индивидуальных свойств полимерных электролитов, а также данных по разделению потерь напряжения МЭБ на составляющие.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 13-03-00317 и № 14-29-04026.

# Исследование размерного эффекта в реакции электровосстановления кислорода на Pt/C катализаторе на основе высокоповерхностной сажи Ketjen Black 300.

<u>Е.Н. Грибов<sup>1,2</sup></u>, А.Н. Кузнецов<sup>1</sup>, В.А. Головин<sup>1,2,3</sup>, А.Г. Окунев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5 <sup>2</sup>Новосибирский Государственный Университет, 630090 б Новосибирск, ул. Пирогова, д.2 <sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, 630000 Новосибирск, Новосибирская обл. ул. Пирогова, д.2 mail: gribov@catalysis.ru

630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, д. 2, mail: gribov@catalysis.ru

Размерный эффект (зависимость активности от размера частиц) для платины в реакции электровосстановления кислорода (РЭВК) широко изучен в литературе для коммерческих катализаторов Pt/Vulcan XC-72. Показано, что поверхностная активность катализаторов растет с повышением размера наночастиц платины, тогда как массовая активность имеет максимум при размере частиц 3-5 нм [1, 2]. Интересным представляется использование в качестве носителей углеродных материалов с высокой удельной поверхностью (более 500 м<sup>2</sup>/г) для повышения дисперсности нанесенной платины и большим объемом пор в области 10-100 нм, необходимых для улучшенного транспорта реагентов к активному компоненту и отводу продуктов реакции. Одним из таких носителей является углеродный материал Ketjen Black 300, который имеет высокую удельную поверхность (800 м<sup>2</sup>/г) и высокую коррозионную стабильность в РЭВК [3].

данной работе исследована серия 40 масс. % Pt/C катализаторов на В высокоповерхностном носителе Ketjen black 300. Для варьирования размера наночастиц платины (2-7 нм) образец катализатора спекали в токе Н<sub>2</sub> или Ar в диапазоне температур 100-900 °С при различных временах обработки (1-10 ч). Приготовленные катализаторы охарактеризованы широким набором физических и электрохимических методов исследования. Активности катализаторов в РЭВК и эффективные энергии активации определены в диапазоне температур 10-35 °C методом вращающегося дискового электрода с использованием 0.1 М раствора HClO<sub>4</sub>. Показано, что синтезированный катализатор 40 масс. % Pt/Ketjen black 300 имеет высокую стабильность к спеканию. Обработка в токе водорода при 300 °C в течение 3 часов приводит только к незначительному повышению среднего размера частиц с 2 до 3 нм. Дальнейшая прокалка в той же атмосфере на протяжении 10 часов приводит только к незначительному росту наночастиц платины. Обнаружено, что для значительного спекания катализатора необходимо проводить обработку при температурах до 900 °С в атмосфере аргона. Установлено, что с ростом среднего размера частиц платины наблюдается рост поверхностной активности, что согласуется с литературными данными [2]. Максимальная массовая активность наблюдается при размере частиц около 2 нм и с ростом размера частиц падает. Все образцы показали более высокую активность по сравнению с коммерческими образцами.

Работа выполнена «Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России», в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова, а также при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01023. Авторы выражают благодарность к.х.н. Воропаеву И.Н. и к.х.н. Симонову П.А.

Литература

[1] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, v.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic "The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis ", *J. Phys. Chem. B.*, vol. 109, 14433-14440, (2005).

[2] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Appl. Catal. B.*, vol. 56, 9-35, (2005).

[3] S.J. Ashton, M. Arenz "A DEMS study on the electrochemical oxidation of a high surface area carbon black", *Electrochem. Commun.*, vol. 13, 1473-1475, (2011).
# Новые углеродные носители с повышенной коррозионной стойкостью для твердополимерных топливных элементов.

**В.А.** Головин<sup>1,2,3</sup>, Н.В. Мальцева<sup>1,2</sup>, Е.Н. Грибов<sup>1,2</sup>, А.Г. Окунев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, д.5 <sup>2</sup>Новосибирский Государственный университет, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл.,ул Пирогова, д. 2

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл.,ул. Пирогова, д. 2

таil: golovin@catalysis.ru

Конец XX – начало XXI века ознаменовались повышенным интересом к альтернативным источникам энергии, к которым относятся твердополимерные топливные элементы с протон-проводящей мембраной (ТПТЭ). Это связано с высоким КПД таких устройств, а также их экологической безвредностью (в качестве побочных продуктов выделяется только вода).

Известно, что при эксплуатации ТПТЭ в качестве источника питания электродвигателя для замены двигателя внутреннего сгорания локальное значение потенциала на катоде может достигать значений до 1,5 В [1], что значительно выше потенциала окисления углерода. Поэтому срок службы топливного элемента определяется, в основном, коррозионной устойчивостью углеродного носителя для платинового катализатора электровосстановления кислорода.

Ранее было показано, что Pt/C катализаторы электровосстановления кислорода на основе сажи KetjenBlack DJ-600, модифицированной пироуглеродом, проявляют большую коррозионную стойкость по сравнению с немодифицированным аналогом [2]. Поэтому в рамках данной работы проведено исследование влияния степени зауглероживания на коррозионную стойкость сажи KetjenBlack DJ-600.

Модификацию сажи пироуглеродом проводили в вертикальном кварцевом реакторе в токе метана при 900°С в течение 5 – 65 минут. Пористую структуру всех образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота.

Исследование коррозионной стойкости образцов проводили в стандартной трехэлектродной ячейке, используя обратимый водородный электрод в качестве электрода сравнения и платиновую фольгу в качестве противоэлектрода, по протоколу ускоренного тестирования («Старт-стоп» протокол), предложенному в работе [3]. В качестве критерия стабильности носителя была выбрана скорость изменения значения потенциала пика хинон-гидрохинонных переходов (ХГХ) на циклических вольтамперограммах (ЦВА), которые снимали после каждых 1000 циклов протокола «Старт-стоп».

В ходе работы показано, что с увеличением длительности зауглероживания носителя коррозионная стойкость носителя повышается, что видно по более позднему смещению потенциала пика XГX переходов (Рис.1, а).

Для определения механизма повышения коррозионной стабильности в ходе модификации сажи пироуглеродом проведена серия опытов по окислению образца, зауглероженного в течение 15 минут <sup>14</sup>С меченым метаном, в макете топливного элемента. Из образцов мембран-электродных блоков, содержащих исследуемый углеродуглеродный композит на катоде и подвергнутым окислению по протоколу «Старт-стоп» в течение различного времени, вырезали одинаковые по массе участки и исследовали методом <sup>14</sup>С ускорительной масс-спектрометрии (УМС).



Рис. 1. Зависимость потенциала пика хинон-гидрохинонных переходов образцов сажи KetjenBlack DJ-600, зауглероженных в течение различного времени от количества циклов протокола «Старт-стоп» (а); содержание <sup>14</sup>С меток в образце сажи, зауглероженной в течение 15 мин меченым метаном от количества циклов протокола «Старт-стоп» (б).

Результаты УМС анализа (рис. 1, б) показывают, что на первом этапе наблюдается рост содержания <sup>14</sup>С меток, что связано с тем, что ввиду большей коррозионной стойкостью пироуглерода в первую очередь окисляется исходная сажа, не содержащая меченого углерода. Более позднее падение концентрации <sup>14</sup>С меток связано с общей деградацией композита.

Авторы благодарят Dr. Atsushi OHMA, Dr. Masashi ITO, Nissan Research Center, Nissan Motor Co., LTD, 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 237-8523, Japan за помощь в проведении исследований. Работа выполнена в рамках совместного Научнообразовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова, а также при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01023.

Литература

[1] A.P. Young, J. Stamper, E. Gyenge, Characterizing the structural degradation in a PEMFC athode catalyst layer: carbon corrosion, *Journal of electrochemical society*, vol. 156, 913–922, (2009).

[2] E. N. Gribov, A. N. Kuznetzov, V. A. Golovin, I. N. Voropaev, A. V. Romanenko, A. G. Okunev, "Degradation of Pt/C Catalysts in Start Stop Cycling Tests", *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.50, N7, 700-711, (2014)

[3] A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru, "Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG", *ECS Trans.*, vol. 41, 775, (2011)

# Пути увеличения выхода водорода при термогидролизе боргидрида натрия или его дигидрата.

### М. В. Соловьёв, М.В. Цветков, О.В. Кравченко, Ю.А. Добровольский

### Институт проблем химической физики РАН, Росси, 142432 Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1 <u>e-mail</u>: mixailsol@list.ru

Широкое применение водородных топливных элементов в портативных устройствах, требует компактных источников с максимальным массовым содержанием водорода. Немаловажную роль в этом вопросе играет и цена. По этой причине, применение каталитического гидролиза NaBH<sub>4</sub>, одного из самых доступных, хорошо изученных и дешевых боргидридов, представляется перспективным и широко изучается [1]. Если написать уравнение гидролиза в следующем виде:

 $NaBH_4 + (2+x)H_2O \rightarrow NaBO_2 \times xH_2O + 4H_2$ ,

то можно сказать, что на сегодняшний день основное направление научной работы в этой области сосредоточено, так или иначе, на минимизации значения параметра x. На сегодняшний день реально достигнуты значения в 6,7 массовых процентов водорода [2] а состав продуктов показывает, что x > 2.

Целью нашей работы является поиск путей снижения количества воды, удерживаемой продуктами реакции (параметр х), не приводящих при этом к падению массового выхода водорода, считая на все компоненты смеси, включая катализатор.

В качестве параметров системы, которые варьировались для достижения поставленной цели, были: температура и динамика нагрева реакции, количество CoCl<sub>2</sub>, используемого в качестве катализатора, и воды. А при помощи РФА, ДСК и других методов устанавливались состав и свойства продуктов реакции.

Показано, что при применении ступенчатого нагрева реакции к смеси, содержащей менее 3% катализатора, удалось получить продукты реакции с брутто-формулой, близкой к NaBO<sub>2</sub>×H<sub>2</sub>O ( $x \sim 1$ ) при этом, массовый выход водорода превысил 8%.

### Литература

[1] Georges Moussa, Romain Moury, Umit B. Demirci1, Tansel Şener and Philippe Miele « Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage», *Int. J. Energy Res.*, vol. 37, 825–842, (2013).

[2] Bin Hong Liu, Zhou Peng Li, S. Suda « Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 468, 493–498, (2009).

Работа выполнена на основании гранта РФФИ №15-03-07750

# Механизм протонного транспорта в композитах ПСКК-фосфат по данным диэлектрической и ЯМР спектроскопии.

### А.С. Неустроев, Д.А. Захарьевич, В.М. Чернов

# ФГБОУ ВПО "ЧелГУ", 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129 mail: neustroevas@rambler.ru

Авторами были синтезированы и изучены протонпроводящие композиты ПСКК/фосфат, в которых обнаружено значительное (на 1,5-2 порядка) увеличение протонной проводимости при объемной доле фосфата 10-15% [1], которое объяснялось образованием в композитах межфазного слоя (интерфейс), состав и строение которого способствуют быстрому переносу протонов. Исследование методом диэлектрической спектроскопии показало, что свойства композитов с объемной долей фосфата 10-15% существенно отличаются от свойств чистых компонентов, и не могут быть оценены по правилам смесей, однако не позволило разделить вклады компонентов и интерфейса в проводимость [2]. В докладе приводятся результаты исследований композитов методом импульсного ЯМР на протонах. В зависимости от температуры и содержания воды в образцах, в сигналах спада свободной индукции и оклика на последовательность КПМГ присутствуют две либо три компоненты. По временам спин-спиновой релаксации две компоненты можно отнести к сигналам от фосфата и ПСКК, а третья имеет время спинспиновой релаксации, значительно превышающее его величину для чистой ПСКК. Таким образом, в изучаемых композитах в результате взаимодействия составляющих его фаз действительно происходит образование промежуточного слоя (интерфейса) с высокой подвижностью протонов, чем объясняются высокие значения протонной проводимости. Учитывая ионный обмен происходящий между фазами в процессе приготовления [2], и спектроскопические данные, можно предположить что интерфейс имеет жидкоподобное строение, а по составу близок к ортофосфорной кислоте H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-08-01347). <u>Литература</u>

[1] Zakharyevich D.A., Neustroev A.S. Proton Conduction through Interface Phase of CPAA/KDP Composites, *Functional Oxide Nanostructures and Heterostructures, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1256E, 1256-N16-42 (2010).

[2] А.С. Неустроев, Д.А. Захарьевич Диэлектрические свойства композитов полисурьмяная кристаллическая кислота-фосфат, Электрохимия, т.51, № 5, с.512-516 (2015)

# Изучение структурных особенностей новых катодных материалов на основе нестехиометрических перовскитов.

Е.В. Артимонова<sup>1</sup>, О.А. Савинская<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 mail: artimonovalena@yandex.ru

Твердооксидные топливные элементы привлекают большое внимание за счет высокой эффективности прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. В последнее время значительное внимание уделяется разработке материалов для создания портативных энергетических установок военного и гражданского назначения. Известно, что нестехиометрические перовскиты на основе кобальтита стронция и бария (BSCF) являются перспективными электродными материалами за счет довольно высоких транспортных характеристик и стабильности структуры в широком диапазоне температур [1]. Однако данные соединения неустойчивы в восстановительной атмосфере и в атмосфере CO<sub>2</sub>, что в свою очередь может негативно влиять на стабильность работы электрода. Для решения данной проблемы необходимым условием является допирование нестехиометрических оксидов высокозарядными катионами в целях увеличения транспортных свойств и стабильности структуры катодных материалов.

Целью работы является синтез, изучение структуры и транспортных характеристик керамических мембран на основе  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-x}$  (0<x<0.2) и  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Mo_xO_{3-z}$  (BSCFM) (0<x<0.15) перовскитов.

Согласно полученным данным, синтез оксидов состава  $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-x}$ (0.03<x<0.2) и  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Mo_xO_{3-z}$  (0.05<x<0.15) керамическим методом приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов упорядоченного двойного перовскита. В работе была исследована стабильность структуры образцов BSCFM в атмосфере кислорода. Полученные данные свидетельствуют, что структура нестехиометрических BSCFM оксидов является более стабильной в сравнении с недопированным образцом, где происходит образование гексагональной фазы.

Исследование кислородной проницаемости керамических мембран состава SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, толщины мембран были проведены в модельном реакторе. В работе было показано, что процесс кислородного транспорта через мембраны состава SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> проходит в смешанном режиме, который обусловлен взаимным влиянием кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

#### Литература

1. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P. 13.

# Синтез CaV<sub>0,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> и его химическая устойчивость в контакте с твердыми электролитами.

# С.А. Беляков, С.Н. Шкерин

### Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, mail: bca2@mail.ru

Повышение ресурса работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) требует понижения их рабочих температур. Один из вариантов достижения этого – использование высокопроводящего твердого электролита на основе галлата лантана (LSGM). Никелькерметный анод, созданный для ТОТЭ с использованием электролита на основе диоксида циркония (YSZ), не может быть применен из-за его взаимодействия с LSGM с образованием низкопроводящих продуктов. Поиск новых материалов анодов ТОТЭ с LSGM является актуальной задачей.

Как кандидат на роль анодного материала, рассмотрен замещенный ванадат кальция состава CaV<sub>0,5</sub>Mo<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>, некоторые свойства которого, такие как термическая устойчивость и электропроводность, ранее уже исследовались. Ванадаты и молибдаты кальция со структурой перовскита проявляют высокую электропроводность, а также высокую каталитическую активность к реакциям окисления углеводородов. Смешанные ванадаты/модибдаты кальция показали повышенную, по сравнению с чистым ванадатом кальция, стабильность перовскитной структуры к изменению парциального давления кислорода. Все эти предпосылки делают молибден-замещенный ванадат кальция перспективным кандидатом для создания эффективного анода ТОТЭ.

Одним из важнейших требований к аноду ТОТЭ является химическая совместимость с материалом электролита. Целью настоящей работы является изучение химической стабильности  $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$  в контакте с твердым электролитом на основе галлата лантана состава  $La_{0,88}Sr_{0,12}Ga_{0,82}Mg_{0,18}O_{2,85}$  в атмосфере водорода. Химическая стабильность  $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$  в водороде изучена и по отношению к классическому кислород-ионному электролиту на основе диоксида циркония (YSZ) состава  $0.9ZrO_2$ - $0.1Y_2O_3$  и протон-проводящему электролиту на основе цирконата бария состава  $BaZr_{0,95}Y_{0,05}O_3$ .

Обнаружено, что  $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$  взаимодействует с электролитным материалом 0.9ZrO<sub>2</sub>-0.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах выше 1100 °C, с  $BaZr_{0,95}Y_{0,05}O_3$  - выше 1150 °C, с галлатом лантана взаимодействия не обнаружено до максимальной температуры исследования 1250 °C. Для всех исследованных электролитов температуры взаимодействия находятся гораздо выше рабочих температур эксплуатации ячеек ТОТЭ. Исходя из этих данных,  $CaV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$  может рассматриваться в качестве материала анода ТОТЭ, в первую очередь для устройств с электролитом на основе LSGM.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Авторы выражают благодарность Селезнёвой Н.В. (ИЕН УрФУ) и Кузнецову М.В. (ИХТТ УрО РАН).

# Метод релаксации рО<sub>2</sub> в проточном реакторе для исследования кислородного обмена оксидов с газовой фазой.

<u>С.Ф. Бычков<sup>1</sup></u>, М.П. Попов<sup>1</sup>, А.П. Немудрый<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Кутателадзе 18 <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, г.Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова д.2 mail: bychkov@solid.nsc.ru

Для изучения кислородного обмена нестехиометрических оксидов с газовой фазой применяются релаксационные методы, основанные на быстром изменении парциального давления кислорода в газовой фазе. Нами предложен [1] метод релаксации pO<sub>2</sub> (OPPR) основанный на измерении скорости прихода образца оксида со смешанной проводимостью к равновесному значению путем измерения парциального давления кислорода в проточном реакторе и позволяет оценить параметры кислородного обмена непосредственно по скорости выделения кислорода из оксида. Моделирование выделения кислорода из оксида в проточном реакторе позволяет учесть влияние изменяющегося парциального давления в реакторе на скорость прихода оксида в равновесие. К достоинствам OPPR метода относится высокая чувствительность, что позволяет расширить область релаксационных измерений в сторону более низких температур и парциальных давлений кислорода, а также возможность проводить измерения скорости кислородного обмена не только для объемных, но и для порошкообразных образцов, что не возможно в случае использования метода релаксации электропроводности (ECR).



Рис.1 Блок-схема экспериментальной установки для релаксационных измерений парциального давления кислорода в проточном реакторе.



# Рис.2. Зависимость парциального давления кислорода на выходе из реактора в релаксационном эксперименте.

В работе [1] было показано, что анализ релаксационных данных для фиксированных значений стехиометрии оксида позволяет получить более адекватные значения энергии активации кислородного обмена, чем традиционный анализ в изобарических условиях, поскольку при фиксированном парциальном давлении кислорода изменение температуры изменяет стехиометрию оксида, от которой зависит скорость обмена кислорода с газовой фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

#### Литература

[1] Ilya A. Starkov, Sergey F. Bychkov, Stanislav A. Chizhik, Alexandr P. Nemudry «Oxygen Release from Grossly Nonstoichiometric SrCo0.8Fe0.2O3-x Perovskite in Isostoichiometric Mode. », *Chem. Mater.*, vol.26 (6), pp 2113–2120,(2014)

# Кислородно-ионные проводники на основе молибдатов висмута Bi<sub>13</sub>Mo<sub>5-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>34±δ</sub> (Me-V, Zr, Ta, P): синтез, строение, свойства.

### К.С. Еремина, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 mail: eremina209@mail.ru

Молибдаты висмута  $Bi_{13}Mo_{5-x}Me_xO_{34\pm\delta}$  и твердые растворы на их основе, содержащие в структуре колончатые фрагменты  $[Bi_{13}O_{14}]_n^{8n+}$ , тетраэдры MoO<sub>4</sub> и изолированные ионы Bi, обладают кислородно-ионной проводимостью, причем перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок [1].

Работа посвящена исследованию возможности получения и анализу электротранспортных свойств молибдатов висмута, замещенных ванадием, цирконием, танталом и фосфором с общей формулой Bi<sub>13</sub>Mo<sub>5-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>34±δ</sub>.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии. В качестве исходных веществ использованы оксиды:  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  в стехиометрических соотношениях. Исходная смесь прессовалась в таблетки, которые были подвержены термообработке при температуре 550°C с последующим закаливанием. Затем таблетки снова подвергались диспергированию, заново прессовались, отжигались и закаливались при температуре 850°C.

Фазовый состав контролировали методом РФА. Установлены области гомогенности твердых растворов и границы существования полиморфных модификаций. Для составов  $Bi_{13}Mo_{5-x}Zr_xO_{34\pm\delta}$  область гомогенности ограничена значением x=0.3,  $Bi_{13}Mo_{5-x}V_xO_{34\pm\delta}$  - x=0.6,  $Bi_{13}Mo_{5-x}Ta_xO_{34\pm\delta}$ . x=0.2,  $Bi_{13}Mo_{5-x}P_xO_{34\pm\delta}$  - x=0.9. Твердые растворы имеют структуру матричного соединения  $Bi_{13}Mo_5O_{34-\delta}$  и кристаллизуются в моноклинной (пр. гр.  $P_12/C$ ) либо в триклинной симметрии (пр. гр. P-1). Рассчитаны параметры элементарной ячейки для всех серий твердых растворов.

Морфология порошков и брикетов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Данные электронной микроскопии полностью согласуются с результатами РФА. Оценен размер частиц методом лазерной дифракции. Установлено, что размер частиц допированных молибдатов висмута находится в пределах 0.1-10 мкм.

Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии. Подобраны эквивалентные схемы, моделирующие процессы переноса. По результатам импедансных измерений построены температурные и концентрационные зависимости проводимости (рис. 1). Температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах имеет линейный вид. Энергия активации проводимости лежит в пределах 0.55-0.6 эВ. Для всех концентрационных серий наибольшую проводимость имеют образцы с «переходной» (из триклинной в моноклинную) симметрией:  $Bi_{13}Mo_{4.9}Zr_{0.1}O_{34\pm\delta}$ ,  $Bi_{13}Mo_{4.9}V_{0.1}O_{34\pm\delta}$ ,  $Bi_{13}Mo_{4.9}Ta_{0.2}O_{34\pm\delta}$ .

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки России № 4.1039.2014/К и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-92605 КО а.



Рис.1. Температурные зависимости электропроводности  $Bi_{13}Mo_{5-x}Zr_xO_{34\pm\delta}$  (слева) и  $Bi_{13}Mo_{5-x}V_xO_{34\pm\delta}$  (справа),  $Bi_{13}Mo_{5-x}Ta_xO_{34\pm\delta}$  (внизу).

# Литература

[1] R. Enjalbert, G. Hasselmann, J Galy. « $[Bi_{12}O_{14}E_{12}]_n$  Columns and Lone Pairs E in  $Bi_{13}Mo_4VO_{34}E_{13}$ : Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the  $Bi_2O_3$ -MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System», J. Solid State Chem, vol. 131, No 2, 236–245 (1997).

# Oxygen nonstoichiometry, chemical expansion, mixed conductivity, and anodic behavior of Mo-substituted Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-8</sub>.

# V.V. Kharton<sup>1,2</sup>, M.V. Patrakeev<sup>3</sup>, <u>E.V. Tsipis</u><sup>1,2,4</sup>, M. Avdeev<sup>5</sup>, E.N. Naumovich<sup>2</sup>, P.V. Anikina<sup>3</sup>, J.C. Waerenborgh<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 <sup>2</sup>Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

<sup>3</sup>Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, 91 Pervomayskaya Str., 620990 Ekaterinburg, Russia

<sup>4</sup>UCQR, IST/ITN, Universidade Técnica de Lisboa, CFMC-UL, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal

<sup>5</sup>Bragg Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organization, PMB 1, Menai, NSW 2234, Australia

mail: tsipis@issp.ac.ru

Materials with mixed oxygen-ionic and electronic conductivity have promising applications in high-temperature electrochemical devices, such as dense ceramic membranes, electrodes of solid oxide fuel cells (SOFCs), and sensors. An attractive combination of properties important for these applications, namely a relatively high conductivity, moderate thermal expansion coefficients (TECs), and substantial stability in reducing atmospheres, is known for the Ruddlesden-Popper (RP) type  $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$ . The incorporation of molybdenum cations can be expected to raise the n-type electronic conduction in moderately reducing atmospheres, as for the perovskite-type analogue. This effect, originating from the Mo<sup>5+</sup> formation and from shifting redox equilibrium between iron cations towards Fe<sup>2+</sup>, may be of potential interest for the SOFC anodes.

As for other Ruddlesden-Popper compounds containing transition metal cations,  $Sr_3Fe_{1.9}Mo_{0.1}O_{7-\delta}$  exhibits opposing variations of the unit cell parameters on changing oxygen stoichiometry. This factor, in combination with the presence of rock-salt SrO layers damping the expansion of perovskite blocks, leads to very low chemical strains favorable for the high-temperature electrochemical applications. In the oxygen partial pressure range 10<sup>-8</sup> to 0.21 atm at 1023-1223 K, the chemical expansion of  $Sr_3Fe_{1,9}Mo_{0,1}O_{7-\delta}$  is lower than 0.1%, almost insignificant with respect to the perovskite-type ferrites. The average linear TECs calculated from the high-temperature XRD data vary in the narrow range  $(12.9-14.2) \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup> at 298-1223 K. The p(O<sub>2</sub>)-T- $\delta$  diagram of  $Sr_3Fe_{1.9}Mo_{0.1}O_{7-\delta}$  can be adequately described by a point-defect model taking into account the energetic nonequivalence of O1 and O3 sites, iron disproportionation, and stable octahedral coordination of Mo<sup>6+</sup> and Mo<sup>5+</sup> cations existing in equilibrium with iron. A similar formalism, except for the latter lattice elements, is also applicable to undoped Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>. The calculated enthalpy of anion exchange between the O1 and O3 positions, 0.49-0.51 eV, is comparable to the energetic effects predicted by the atomistic computer simulation studies. The values of the oxygen ionic conductivity at 973-1223 K are essentially unaffected by Mo doping. The p- and n-type electronic transport in Sr<sub>3</sub>Fe<sub>1.9</sub>Mo<sub>0.1</sub>O<sub>7-δ</sub> occurs via small-polaron hopping, as for parent Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>. The incorporation of molybdenum leads to decreasing p-type charge carrier concentration and mobility, in agreement with the Mössbauer spectroscopy at 4-295 K which showed weakening of the magnetic exchange interactions of Fe<sup>3+</sup> states and an increased hole localization. Analogous phenomena are observed on the oxygen vacancy formation due to local structural distortions near the vacant positions and resultant nonequivalence of the iron sites having octahedral and pyramidal coordination. On the contrary, the n-type electronic conductivity increases on doping, although its level remains insufficient to provide a high anodic performance of porous  $Sr_3Fe_{1.9}Mo_{0.1}O_{7-\delta}$  layers in reducing atmospheres. The possibilities to further enhance dimensional stability and electronic transport in Sr<sub>3</sub>(Fe,Mo)<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub> are limited owing to the relatively low dopant solubility close to approximately 5% of the iron site density under oxidizing conditions.

Financial support from the Russian Foundation for Basic Research (project 14-29-04042), and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project 14.B25.31.0018) is gratefully acknowledged.

# Электрофизические свойства катодных материалов $(Ln_{1-x}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_{4\pm\delta}(Ln=La;Pr,X=0,0;0,05;0,1;0,5;0,9;0,95;1).$

#### В.К. Гильдерман, Б. Д. Антонов.

### Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 e-mail: V.Gilderman@ihte.uran.ru

В последнее время активно исследуются материалы со структурой слоистого перовскита  $A_2BO_4$ , обладающих смешанной проводимостью на основе никелатов  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  (Ln = La, Pr и Nd), которые являются перспективными материалами для катодов электрохимических устройств с твердыми электролитами  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$  (LSGM) и  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (CGO).



Рис.1. Температурная зависимость электропроводности образцов (Pr<sub>1</sub>.Ce<sub>X</sub>)<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>Ni<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>±<sub>δ</sub>) на воздухе. 1- X=0,0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,5; 5-0,9;6-0,95;7-1

В настоящий момент все большее внимание уделяется материалам Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4 + δ</sub> легированным по обеим подрешеткам лантаноида и никеля[1-2]. В данной работе приводятся результаты исследования электропроводности

 $Ln_{1-X}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_4 \pm \delta$  (Ln=La;Pr, X=0,0;0,05;0,1;0,5;0,9;0,95;1) на воздухе.

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили La(OH)<sub>3</sub>,Pr(OH)<sub>3</sub>,PrO<sub>2</sub>,CeO<sub>2</sub>и Cu<sub>2</sub>O квалификации – «ч.», NiO и SrCO<sub>3</sub> – «осч», окись кобальта «чда».

По данным РФА образцы составов Рис.1(1,2и3),Рис2.(1,2и3) содержат фазу A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>. Образцы составов Рис1(2и3) и Рис.2 (2и3) кроме фазы A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> содержат дополнительные фазы PrO<sub>2</sub> и NiO. Составы Рис.1(4,5,6и7),Рис.2.(4-7) являются многофазными и фаза A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> не обнаружена.

Открытая пористость образцов находилась в интервале значений (4,4-13)%.

Электропроводность измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с платиновыми электродами.



# Рис.2. Температурная зависимость электропроводности образцов $(La_{1-x}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_{4\pm\delta})$ на воздухе. 1- X=0,0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,5; 5-0,9;6-0,95; 7-1.

Замещение празеодима и лантана на Се в  $(Pr_{1-X}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_4 \pm \delta$  приводит к уменьшению электропроводности (Рис.1и Рис.2).

Значения коэффициентов термического линейного расширения образцов находятся в диапазоне значений (11,÷16,8)х10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup> и зависят от величины добавки и температурного интервала.

Замещение празеодима на церий в  $(Pr_{1-x}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_4$  и лантана на Се в  $(La_{1-x}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_4$  приводит к медленному уменьшению электро-проводности до X=0,1 и далее электропроводность уменьшается существенно.

Энергия активации проводимости (Pr<sub>1-X</sub>Ce<sub>X</sub>)<sub>1,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>Ni<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> и

 $(La_{1-}Ce_X)_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_4$  находится в интервале значений 0,01-0,47эВ. Для составов Рис.1(1,2и3), Рис2.(1,2и3) электропроводность имеет максимум с увеличением температуры, что характерно для образцов содержащих фазу  $A_2BO_4$ 

#### Литература

[1] В.К.Гильдерман ., Б. Д. Антонов.»Электропроводность и коэффициент термического линейного расширения Pr<sub>1,84</sub>Sr<sub>0,16</sub>Ni<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>,Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> И Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. »Седьмая российская конф. Физические проблемы водородной энергетики Санкт-Петербург..80-81,(2011).

[2] В.К.Гильдерман ., Б. Д. Антонов. «Электропроводность и термическое расширение материалов на основе Pr<sub>2-Y</sub>Sr<sub>Y</sub>Ni<sub>1-X</sub>Cu<sub>X</sub>O<sub>4</sub> (x=0÷1: Y=0÷0,15) для катодов среднетемпературных электрохимических устройств»Электрохимическая энергетика, T.12, N2, 59-63. (2012)

# Термодинамические, транспортные и термомеханические свойства перовскитов La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> (A = Ca, Sr, Ba) для анодов ТОТЭ: влияние радиуса щелочноземельного катиона.

В.А.Колотыгин<sup>1</sup>, <u>А.И. Иванов<sup>1</sup></u>, С.И. Бредихин<sup>1</sup>, В.В.Хартон<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 <sup>2</sup>Факультет материалов и инжиниринга керамики, Университет Авейро, 3810-193, Португалия

mail: aliv@issp.ac.ru

Одним из перспективных направлений при разработке среднетемпературных твердооксидных топливных элементов является внедрение альтернативных анодных материалов, более стабильных в условиях функционирования по сравнению с традиционными никельсодержащими композитами. Предыдущие исследования показали, что высоким потенциалом для применения в качестве компонентов анодов ТОТЭ обладают материалы из серии (La,Sr)(Mn,Ti)O<sub>3</sub>, наличие марганца в которых способствует сравнительно высокой электрохимической активности, а достаточное содержание титана обеспечивает их химическую и термомеханическую стабильность в широком диапазоне  $p(O_2)$ . Существенным ограничением данных материалов является недостаточная электронная проводимость, особенно в восстановительных условиях, что приводит к повышению анодной поляризации. Для оптимизации функциональных свойств анодного материала в настоящей работе было проведено исследование соотношений между радиусом щелочноземельного катиона-заместителя в А-подрешетке перовскитов La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta}</sub> (A = Ca, Sr, Ba) и фазовых равновесий, электронной и ионной проводимости, а также термического и химического расширения материалов.</sub>$ 

Установлено, что для Ва-замещенного перовскита близость фактора толерантности к единице обеспечивает высокую стабильность кубической перовскитной фазы в широком диапазоне  $p(O_2)$ , в то время как орторомбический перовскит La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>, фактор толерантности которого ниже 0.95, проявляет тенденцию к разложению при восстановлении. Важной особенностью La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> является более высокий уровень кислородной нестехиометрии, что способствует возникновению доминирующей электронной проводимости n-типа в анодных условиях. С другой стороны, меньшая длина связи A-O и, как следствие, более сильное перекрывание 3*d*-орбиталей атомов кислорода обеспечивает сравнительно высокую дырочную проводимость Са-замещенного твердого раствора как в окислительных, так и в восстановительных атмосферах.

Благодаря росту объема элементарной ячейки и повышению тенденции к образованию кислородных вакансий, уровень термического и химического расширения увеличивается  $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ В ряду < <  $La_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$  $La_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ . Однако даже для материала с максимальными объемными изменениями, коэффициент термического расширения (КТР) составляет 13.4×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, а уровень химического расширения при восстановлении не превышает 0.2%, что обеспечивает возможность изготовления электрохимических устройств. Несмотря на более высокую концентрацию вакансий, кислород-ионная проницаемость La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-6</sub>, лимитируемая как кислородной диффузией в фазе материала, так и поверхностной кинетикой, близка к проницаемости La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3-</sub>  $_{\delta}$  и катион-дефицитного (La<sub>0.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор 14.В25.31.0018) и РФФИ (грант 13-03-12409).

# Изготовление ТОТЭ на несущей металлической основе.

# <u>И.В.Ионов<sup>1</sup></u>, А.А.Соловьев<sup>2</sup>, А.В.Шипилова<sup>2</sup>, А.Н.Ковальчук<sup>2</sup>, А.И.Кирдяшкин<sup>2</sup>, В.Д.Китлер<sup>3</sup>, А.С.Мазной<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, д.2/3 <sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, д.30

<sup>3</sup>Томский научный центр Сибирского отделения Российской Академии наук, 634021, Томск, пр. Академический, д.10/4 mail: ionovigor@gmail.com

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) на несущей металлической основе обладают большей механической прочностью, стойкостью к термоциклированию и меньшей стоимостью, чем ТОТЭ с несущим анодом, электролитом или катодом. Однако при изготовлении топливных элементов с металлической несущей основой невозможно применение такого распространенного метода формирования анода и электролита, как высокотемпературное спекание в воздушной атмосфере, поскольку оно приводит к окислению металлической подложки. Поэтому в данной работе анод формировался путем спекания NiO/YSZ слоя, наносимого методом трафаретной печати, в инертной атмосфере, а электролит наносился методом магнетронного распыления.

В качестве несущей металлической основы использовались пористые металлические подложки из Ni-Al сплава диаметром 20, толщиной 2 мм изготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [1]. Процесс CBC проводился путем нагрева образца спрессованного из порошков Ni (УТ-4) и Al (АСД-6) до критической температуры теплового разрыва. Максимальная температура разогрева образца составляла 1100-1200°С.

Анод на Ni-Al основе формировался методом трафаретной печати из NiO(50%)/ ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50%) пасты (SOFCMAN, Китай). Паста наносилась послойно через сетку SEFAR PET 1500 77/195-48W. При этом каждый слой высушивался при температуре 170°C в течении 15 минут. Затем анод спекался в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре 1250°C в течении 2 часов. После спекания на анод наносился слой ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) электролита методом реактивного магнетронного распыления [2]. Катод из La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF) пасты (SOFCMAN, Китай) также формировался методом трафаретной печати и спекался при первом включении топливной ячейки (TЯ) при температуре 850°C.

LSCF a. YSZ NiO-YSZ Ni-Al 30 µm

На рисунке 1 приведены снимки скола топливной ячейки и структуры Ni-Al основа + Ni/YSZ анод.

Рис.1. Снимок скола топливной ячейки с несущей Ni-Al основой (а) и структуры Ni-Al основа + Ni/YSZ анод (б). Сканирующая электронная микроскопия

Анодный слой имеет хорошую адгезию к металлической основе. При спекании анода происходит частичное восстановление оксида никеля, поскольку температура спекания превышает его температуру диссоциации. За счет использования более мелких частиц в анодном слое (≤ 1 мкм), он имеет более ровную и гладкую поверхность, чем у крупнопористой металлической основы. Это позволяет формировать газонепроницаемый слой YSZ электролита толщиной около 15 мкм.

На рисунке 2 приведены вольт-амперные и мощностные характеристики топливной ячейки со структурой Ni-Al/NiO-YSZ/YSZ/LSCF диаметром 20 мм.



Рис.2. Характеристики топливной ячейки со структурой Ni-Al/NiO-YSZ/YSZ/LSCF диаметром 20 мм.

Напряжение холостого хода 1,07–1,1 В свидетельствует о газонепроницаемости электролита. Максимальная плотность мощности составила 200, 280, 370 и 430 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 700, 750, 800 и 850°С, соответственно. Характеристики топливной ячейки оставались стабильными в течение 100 часов при рабочей температуре 750°С.

Более высокая мощность (до 500 мВт/см<sup>2</sup> при 700°С) была достигнута в работе [3] на ячейках на основе деформационно-упрочненного Ni–Al сплава со структурой Ni–Al/Ni-YSZ/YSZ/LSM-ScCeSZ/LSM, в первую очередь за счет оптимизации катода.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИСЭ СО РАН и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-31679.

Литература

[1] A.I. Kirdyashkin, V.D. Kitler, A.S. Maznoy, A.A. Solov'ev, A.N. Kovalchuk, I.V Ionov, "Development of New Ni-Al Porous Alloys for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells",

Advanced Materials Research, vol. 1040, pp 19-23 (2014)

[2] A.A. Solovyev, N.S. Sochugov, S.V. Rabotkin, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, A.O. Borduleva "Application of PVD methods to solid oxide fuel cells", *Applied Surface Science*, vol. 310, pp. 272–277 (2014)

[3] В.А. Садыков, В.В. Усольцев, Ю.Е. Федорова и др., "Дизайн среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на пористых подложках из деформационноупрочненного Ni–Al сплава", Электрохимия, том 47, № 4, с. 517–523, (2011)

# Процессы кислородного обмена для электрон-ионного проводника Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>NiO<sub>4.79</sub>.

#### М.В. Новицкая, Л.В. Махнач, В.В. Паньков

Белорусский государственный университет, Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, д.14 e-mail: mvnovitskaya@gmail.com

Современные разработки электрохимических источников энергии - топливных элементов, а также высокотемпературных электролизеров сосредоточены на снижении температурного диапазона их функционирования до 500-600 °C. Это так называемый промежуточный диапазон температур. Разрабатываемые в последнее время подобные устройства изготавливаются на металлических подложках (третье поколение электрохимических источников энергии). Последнее предъявляет повышенное требование к устойчивости катодных материалов таких устройств в восстановительной атмосфере при их изготовлении. В связи с этим поиск новых стабильных в восстановительных условиях электро-ионных проводников является актуальной задачей. Нами был синтезирован новый многокомпонентный оксид Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>NiO<sub>4.79</sub>, имеющий дефицит кислорода [1]. Было установлено [2], что кристаллическая структура Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>NiO<sub>4.79</sub> является комбинацией двух структурных типов - типа NaCl (фрагмент включает атомы Bi, Sr, O) и типа перовскита (фрагмент включает атомы Ni, Sr, O). Для определения характера процессов кислородного обмена в зависимости от температуры и  $pO_2$ , в восстановительных условиях в настоящей работе был использован кулонометрический комплекс OXYLYT (Sensotech, Германия), позволяющий проводить исследования процессов выделения и поглощения кислорода образцом при нагревании и охлаждении в атмосферах с различным pO<sub>2</sub>. Скорость нагревания составляла 7 °С /мин от комнатной температуры до 1000 °С с последующей выдержкой до установления равновесия, за которой следовало охлаждение. Предварительно перед измерением, образцы подвергались термообработке по тому же температурному режиму воздухе.



На рис. 1 показаны спектры десорбции / сорбции кислорода для Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>NiO<sub>4.79</sub> при различных pO<sub>2</sub>. Результат представлен в виде зависимости тока титрования кулонометрической ячейки от времени [3]. Как видно из рис.1, при нагревании образца в

температурном интервале 20-400 °C выделение кислорода не происходит. Наиболее значительные потери кислорода наблюдаются в диапазоне температур 400 – 600 °C. Два температурных интервала последующего интенсивного выделения кислорода имеют место для областей 800 – 850 и 900 – 950 °C. При охлаждении образцов от 1000 до 800 °C при парциальных давлениях кислорода 3300, 1000 и 490 ppm зафиксировано поглощение кислорода. При меньших парциальных давлениях кислорода поглощение кислорода образцом с помощью используемого прибора не было обнаружено. Вероятнее всего, наблюдаемое явление связано с невозможностью достижения равновесия на границе газ – твердое тело при 1000 °C при малых парциальных давлениях кислорода, в то время как при больших значениях парциального давления равновесие с газовой фазой устанавливается практически мгновенно. Отмеченное обстоятельство может быть обусловлено либо увеличением скорости обмена кислородом на границе газ-твердое тело, либо существенным уменьшением диффузионной подвижности кислорода в исследуемом образцах при снижении в нем содержания кислорода. При дальнейшем охлаждении Bi<sub>0.5</sub>Sr<sub>2.5</sub>NiO<sub>4.79</sub> в области 800 – 20 °С поглощение кислорода данным методом не обнаруживается. Зафиксированные минимумы зависимости тока титрования от времени и температуры свидетельствуют о наличии в данном соединении кислорода с различной энергией связи с кристаллической решеткой. Можно предположить, что первый минимум при ~ 500 °C связан с выделением кислорода из октаэдров, включающих ионы Ni<sup>4+</sup>, второй — из октаэдров, включающих ионы Ni<sup>3+</sup>. Такого рода процессы, скорее всего, оказывают существенное влияние на изменение электропроводящих свойств Bi<sub>0</sub> 5Sr<sub>2</sub> 5NiO<sub>4</sub> 79.

Оказалось, что зависимость удельного сопротивления от температуры имеет сложный характер (рис. 2). Так, при нагревании в области температур 20 - 220 °C зависимость  $\rho$  от температуры носит металлический характер. В интервале температур 220 - 420 °C значения  $\rho$  немного уменьшаются, а начиная с 420 °C удельное сопротивление резко возрастает. При дальнейшем нагревании с 725-790 °C до ~ 950-970 °C величина  $\rho$  резко уменьшается. Возрастание удельного сопротивления в температурном интервале 420 °C - 970 °C связано с десорбцией кислорода, которая была обнаружена в этой температурной области. С увеличением кислородного дефицита растет концентрация кислородных вакансий, которые в последующем, скорее всего, структурно упорядочиваются, что и приводит к резкому уменьшению  $\rho$ . При охлаждении образца, исчезновение упорядоченной структуры за счет поглощения кислорода происходит с задержкой, и кривая охлаждения  $\rho(T)$  не совпадают с кривой нагревания.

#### Литература

[1] М.В. Новицкая, Л.В. Махнач, Л.С. Ивашкевич, В.В. Паньков «Синтез и кристаллическая структура тройного оксида Bi<sub>0,5</sub>Sr<sub>2,5</sub>NiO<sub>4,79</sub>» // Вестник БГУ. Серия 2. №3., с. 7-10, (2009).

[2] M. Novitskaya, L. Makhnach, L. Ivashkevich, V. Pankov, H. Kleinc, A. Rageau, J. David, M. Gemmic, J. Hadermanne, P. Strobel «Synthesis, crystal structure and physico-chemical properties of the new quaternary oxide Sr<sub>5</sub>BiNi<sub>2</sub>O<sub>9.6</sub>», *J. Solid State Chem.*, vol.184, N12, pp. 3262-3268, (2011).

[3] V. Vashook, J. Zosel, U. Guth «Oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC)», J. Solid State *Electrochem.*, vol.16, N11, pp. 3401-3421, (2012).

# Оптимизация системы магистральных пор в анодном электроде ТОТЭ.

# <u>Д.В. Зайцева</u>, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин

### ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 mail: buril@issp.ac.ru

Эффективность работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) во многом определяется свойствами электродов. Основным материалом, используемым для изготовления анодного электрода является композит на основе оксида никеля и материала анионного проводника. Такой композит обладает высокими электронной и анионной проводимостью, химической и механической стабильностью в рабочих условиях ТОТЭ, а также совместим с остальными компонентами при относительно низкой цене.

В рабочих условиях ТОТЭ оксид никеля восстанавливается до металлического никеля с объемным эффектом около 40 %, что приводит к увеличению пористости электрода. Однако, при повышении толщины электродного слоя свыше 20 мкм образовавшейся в результате восстановления оксида никеля пористости оказывается недостаточно для эффективной работы анодного электрода, возрастает газовое сопротивление [1]. По этой причине для создания развитой системы магистральных пор в анодных электродах современных ТОТЭ широко используются порообразователи.

Порообразователь должен наряду с повышением пористости обеспечивать низкое слоевое сопротивление и механическую стабильность электрода [2]. Исследования показывают, что оптимальный размер пор в токосъемном слое анодного электрода составляет 3-5 мкм [3]. Часто в качестве порообразователя используют рисовый, картофельный и кукурузный крахмалы, активированный уголь, пшеничную муку, графит, сажу и сферические синтетические полимеры [4].

В данной работе исследовались активированный уголь (Фармстандарт, Россия), канальная сажа К-354 (ЗАО «Купавнареактив», Россия), а также картофельный (Аvebe, Нидерланды) и рисовый (Вепео, Бельгия) крахмалы. Было показано, что активированный уголь и картофельный крахмал не подходят для использования в качестве порообразователя по причине большого (> 30 мкм) размера частиц, а канальная сажа – по причине слишком малого (< 1 мкм) размера и образования больших (около 20 мкм) агломератов. Рисовый крахмал подходит как по размеру, так и по форме частиц.

В работе было оптимизировано содержание порообразователя в анодном электроде. Для этого были приготовлены и исследованы композиты с массовым содержанием порообразователя от 0 до 15 %.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 13-03-12408 «Разработка методов изготовления и исследование характеристик тонкопленочных мембрано- электродных блоков для ТОТЭ».

# <u>Литература</u>

[1] A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari «Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs», *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, Iss. 6, 1221-1226, (2008).

[2] Singhal SC, Kendall K «High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, design and applications», Oxford:Elsevier, (2003).

[3] Bahman Amini Horri, Cordelia Selomulya, Huanting Wang "Characteristics of Ni/YSZ ceramic anode prepared using carbon microspheres as a pore former", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, Iss. 20, 15311-15319, (2012).

[4] J.J. Haslam, A.Q. Pham, B.W. Chung, J.F. DiCarlo, R.S. Glass "Effects of the use of pore formers on performances of an anode supported solid oxide fuel cell", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 88, Iss. 3, 513-518, (2005).

# Единичный ТОТЭ с импрегнированным несущим Ni-керамическим анодом.

### Д.А. Осинкин, Н.М. Богданович, В.Д. Журавлев, Н.М. Поротникова, А.С. Фарленков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, ГСП, Екатеринбург, ул.Первомайская, 91

Одним из путей увеличения мощностных характеристик твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является уменьшение толщины электролитной

мембраны, как основного источника омического сопротивления ТОТЭ, и повышение активности электродов для уменьшения поляризационного сопротивления. Наиболее простым способом уменьшения поляризационного сопротивления электродов является введение в структуру электрода мелкодисперсных порошков, обладающих

электрокаталитической активностью и/или смешанной электронно-ионной проводимостью с высокой долей электронной составляющей.

В работе изучено влияние введения мелкодисперсных порошков оксида церия (оксида празеодима) в анод (катод) единичного топливного элемента. Исследования выполнены на единичном ТОТЭ планарной конструкции с несущим двухслойным Ni- керамическим анодом и пленочным SSZ электролитом, толщиной около 30 мкм. В качестве катода ТОТЭ был использован платиновый кермет. Импрегнирование

(пропитывание) анода и катода проводили водными растворами солей церия и празеодима, соответственно. После прокалки, в электродах образуются

мелкодисперсные частицы соответствующих оксидов, рис. 1. Из рисунка 1 видно, что введенный таким образом оксид церия представляет собой, покрывающие зерна электрода, мелкие частицы размерами около 50 нм.



# Рис. 1. Микрофотография шлифа Ni-керамического анода до (слева) и после (справа) введения оксида церия.

На рис. 2 показаны вольт-амперные и мощностные зависимости ТОТЭ при различных температурах до и после импрегнирования. Результаты получены при подаче влажного водорода на анод и воздуха на катод.



Рис. 2. Влияние введенного оксида церия и оксида празеодима в анод и катод ТОТЭ, соответственно, на вольт-амперные и мощностные характеристики ТОТЭ при различных температурах.

Видно, что в исходном состоянии мощность элемента невелика и составляет около 0.4 Вт/см<sup>2</sup> при 900°С. После введения в катод оксида празеодима мощность элемента возрастает почти в два раза, а после импрегнирования анода оксидом церия единичный ТОТЭ развивает мощность около 2.5 Вт/см<sup>2</sup> при 900°С и около 1.4 Вт/см<sup>2</sup> при 700°С.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-03130) и стипендии Президента РФ 2015-2017 гг. (к.х.н. Осинкин Д.А.).

# Изменения активности и микроструктуры импрегнированных и ре-импрегнированных Ni-керамических анодов во времени.

# <u>Д.А. Осинкин</u>, Н.М.Поротникова, Н.М. Богданович

### Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20

Одним из ключевых свойств электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в плане практического применения является стабильность их характеристик во времени, поскольку как мощностные, так и ресурсные возможности электрохимических устройств во многом определяются электрохимической активностью и стабильностью характеристик именно электродов. Считается, что для успешного практического применения Ni-керметные электроды должны сохранять свои электрохимические и физические характеристики на протяжении десятков тысяч часов в режиме реальной эксплуатации электрохимического устройства.

Одним из путей увеличения мощностных характеристик (ТОТЭ) является уменьшение толщины электролитной мембраны, как основного источника омического сопротивления ТОТЭ, и повышение активности электродов для уменьшения поляризационного сопротивления. Наиболее простым способом уменьшения поляризационного сопротивления электродов является введение в структуру электрода мелкодисперсных порошков, обладающих электрокаталитической активностью и/или смешанной электронно-ионной проводимостью с высокой долей электронной составляющей.

В докладе будут представлены результаты долговременных испытаний Ni-YSZ электродов, как в исходном состоянии, так и после импрегнирования оксидом церия. Будет изучено изменение поведение электрохимической активности и микроструктуры во времени с промежуточными охлаждениями и ре-импрегнированием.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-03130) и стипендии Президента РФ 2015-2017 гг.

# Обратимые твердооксидные топливные элементы для аккумулирования и генерации электроэнергии.

# <u>Д.А.Осинкин</u>, С.М. Береснев, Н.М.Богданович, Е.Ю.Пикалова, Д.И.Бронин, Ю.П. Зайков

### Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20

Особенностью обратимых твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является возможность использовать их в качестве электролизера воды и генератора водорода при подводе электроэнергии от внешних источников. Преимуществом высокотемпературного электролиза воды перед низкотемпературным является более высокая эффективность за счет того, что часть энергии, необходимой для электролиза, обеспечивается за счет тепловой энергии, снижая потребление электричества.

В работе исследовали единичные топливные элементы, представляющие собой трубки из твердого 0.9ZrO<sub>2</sub>+0.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> электролита длиной около 1 см с толщиной стенки около 0.3 мм. Кислородный электрод формировался с наружной стороны трубки, а топливный Ni-керметный электрод - с внутренней (рис. 1).



Рис. 1. Фотография единичных ТОТЭ трубчатой конструкции

В качестве катода использовали двухслойный кислородный электрод на основе манганита лантана-стронция. Функциональный слой электрода изготавливали из смеси порошков La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3-</sub> $\delta$  и Zr<sub>0.84</sub>Sc<sub>0.16</sub>O<sub>2- $\delta$ </sub> в соотношении 1:1 по массе. Наружный слой, выполняющий роль токового коллектора, изготавливали из порошка La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3- $\delta</sub>$  с добавкой 0.6 мас.% CuO.</sub>

Топливный Ni-керметный электрод также представлял собой двухслойное покрытие. Функциональный слой изготавливали из смеси порошков 56%NiO + 44%Ce<sub>0.01</sub>Sc<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.89</sub>O<sub>1.92</sub>, а слой токового коллектора - из композиции состава 61%NiO + 39%(0.9ZrO2+0.1Y2O3).

При циклировании тока плотностью 0.5  $A/cm^2$  различной полярности при 900°С в газовой фазе с низким содержанием воды (3%H<sub>2</sub>O) ни поляризуемость Ni-керметного электрода, ни сопротивление несущего электролита практически не изменяются. Напротив, при большом содержании воды (80% H<sub>2</sub>O) за 500 часов заметно возросли и поляризация электрода (на 25-30%), и сопротивление электролита (на 20-30%).

В воздушной атмосфере при 900°С поляризация LSM электрода в первые 200-300 часов испытаний растет, после чего стабилизируется и выходит на постоянный уровень.

Вольтамперные и мощностные характеристики единичного элемента изучали при 900°С в атмосфере 50%H<sub>2</sub>+50%H<sub>2</sub>0 со стороны топливного электрода и воздушной среде со стороны кислородного электрода. Результаты измерений показаны на рис. 2.



Рис. 2. Вольт-амперные и мощностные зависимости единичного ТОТЭ при 900°С

Сравнивая электрическую мощность, затрачиваемую на получение водорода и кислорода при электролизе воды (отрицательные значения тока), с мощностью, генерируемой при электроокислении водорода кислородом воздуха (положительные значения тока), можно рассчитать к.п.д. преобразования электрической энергии в химическую энергию водорода и обратно. При плотности тока 0.5 А/см<sup>2</sup> электрический к.п.д. получения электроэнергии из аккумулированного водорода составляет 70-75%. При меньших плотностях тока к.п.д. будет выше, а при более высоких токах - ниже.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» по направлению «Функциональные материалы и оборудование. Новые принципы создания источников энергии, энергетических установок и нагревательных для арктических условий», Российского элементов фонла фундаментальных исследований (проект № 14-08-03130) и стипендии Президента РФ 2015-2017 гг. (к.х.н. Д.А. Осинкин).

# Thermal behavior and high-temperature electrical conductivity of Pr- and Sr-doped La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

# P.P. Pestrikov<sup>1</sup>, L.M. Kolchina<sup>1</sup>, N.V. Lyskov<sup>2</sup>, G.N. Mazo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia <sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Acad. Semenov av. 1, 142432 Chernogolovka, Russia e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Recently, mixed electronic and ionic conductors with layered structures have been regarded as promising cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) operated at 500-750°C. It was previously showed [1] that the presence of rock-salt type slabs in the structure of layered facilitates oxygen-on diffusion. Therefore, the oxides relating to the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure are the most attractive to be considered as fast oxide-ion conductors. Lanthanum cuprate (La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>) with K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> structure displays both high oxygen diffusion and surface exchange coefficients and low thermal expansion coefficient (TEC), which is comparable with ceria solid electrolyte Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>. Substitution of Sr for La in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> allows enhancing electrical conductivity. At the same time introduction of praseodymium into the La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> structure may improve the catalytic activity and electrical conductivity. In this work we present the study of high-temperature thermal and electrical conductive properties of Pr- and Sr- doped La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>.

Samples of  $La_{1.8-x}Pr_xSr_{0.2}CuO_{4-\delta}$  (x = 0.2; 0.4) were prepared by annealing of stoichiometric amounts of  $La_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $SrCO_3 \bowtie CuO$  at 1000°C for 50h in air. Phase purity of the sample was checked by X-ray powder diffraction (XRD) using Huber G670 Guinier diffractometer ( $CuK_{\alpha 1}$  radiation, image foil detector). Oxygen content of the samples was determined by iodometric titration. Thermogravimetric (TG) studies were performed at 25-900°C in air with a heating rate of 10K/min using Netzsch STA 449C thermoanalyser. High-temperature electrical conductivity of the ceramic samples was measured by four-probe DC technique at 100-900°C and  $pO_2=10^{-3}$ -1 atm.

XRD patterns of the samples were fully indexed in the tetragonal I-centered (*I4/mmm*) unit cell with parameters: a = 3.7636(5) Å, c = 13.183(2) Å for x = 0.2 and a = 3.7645(3) Å, c = 13.163(2) Å for x = 0.4. Increase of Pr content leads to unit cell compression along the *c*-axis concerned with smaller Pr radius (r(Pr<sup>3+</sup>) = 1.179 Å) in comparison with La one (r(La<sup>3+</sup>) = 1.216 Å). The oxygen content in the La<sub>1.8-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sr<sub>0.2</sub>CuO<sub>4- $\delta$ </sub> coincides with stoichiometric within a measurement error. Heating of the both samples up to 600-700°C in air leads to weight loss the and change in oxygen content due to the formation of oxygen vacancies that can promote oxygen mobility in the crystal structure. However, increase of praseodymium content is conducive to keeping oxygen in the crystal structure. According to the XRD data recorded after thermogravimetric analysis in air the formation of new phases was not detected. The electrical conductivity of both compounds demonstrates metallic-like behavior within studied temperature and oxygen partial pressure ranges. Conductivity of the samples weakly depends on pO<sub>2</sub>. The composition with x=0.2 shows the highest conductivity (up to 70 S/cm) in the temperature range of 500-900oC in air.

This work was supported by Skolkovo Institute of Science and Technology (Center of electrochemical energy), Russian Foundation for Basic Research (grant no. 15-38-20247) and MSU-development Program up to 2020.

References

[1] G.N. Mazo, S.M. Kazakov, L.M. Kolchina, S.Ya. Istomin, et. al «Influence of structural arrangement of R2O2 slabs of layered cuprates on high-temperature properties important for application in IT-SOFC», Solid State Ionics, vol.257, 67-74, (2014).

# Получение тонких пленок твердого электролита Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ba<sub>0.05</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> электрофоретическим осаждением нанопорошков.

Е.Г. Калинина<sup>1</sup>, <u>Е.А. Пономарева<sup>2</sup></u>, Е.Ю. Пикалова<sup>2,3</sup>, А.В. Меньщикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул.Амундсена, д.106 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, корп.3

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 mail: kat9107@yandex.ru

В настоящее время одной из основных проблем энергетики является внедрение альтернативных источников энергии на производство и в повседневную жизнь. К таким источникам можно отнести стремительно развивающуюся водородную энергетику, а именно топливные элементы, в которых происходит превращение чистой химической энергии топлива в электрическую. К наиболее перспективным топливным элементам относится твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), который состоит из двух электродов и твердого электролита, заключенного между ними. Принцип его работы заключается в следующем: ионизированный из воздуха, кислород движется с катода на анод, проходя через проводящий слой твердого электролита, в результате перемещения заряженных частиц – ионов, течет ток и окисляется подаваемое топливо. Анализ литературных данных показал, что одним из перспективных путей получения приемлемых по стоимости и эксплуатационным характеристикам электрохимических генераторов на основе ТОТЭ является использование тонких (< 10 мкм) газоплотных слоёв твёрдых электролитов, нанесённых на электроды. Для получения тонких керамических покрытий привлекательно выглядит метод электрофоретического осаждения (ЭФО). Метод достаточно прост в аппаратурном оформлении, практически индифферентен к форме покрываемой поверхности, имеет высокую производительность и хорошо адаптируется к массовому производству. На данный момент одной из актуальных проблем ТОТЭ является поиск и создание новых твердых электролитов с более высокой проводимостью с целью уменьшения рабочей температуры топливных элементов. Твердые электролиты на основе оксида CeO<sub>2</sub> имеют большую электропроводность по сравнению с электролитами на основе ZrO<sub>2</sub> в среднетемпературной области. Кроме того, цериевые электролиты практически не проявляют взаимодействия с катодными материалами, что обуславливает выбор электролита для осаждения на катодную подложку.

Настоящая работа посвящена получению тонких газоплотных покрытий твердого электролита  $Ce_{0.8}(Sm_{0.15}Sr_{0.2}Ba_{0.05})_{0.2}O_{2-\delta}$  (CSSBO) из нанопорошков на поверхности пористых  $La_2NiO_{4+\delta}$  (LNO) катодов.

Нанопорошок CSSBO был получен методом лазерного испарения (ЛИК). Частицы нанопорошка имеют сферическую форму со средним геометрическим диаметром 12 нм (JEOL JEM 2100). Удельная поверхность порошка CSSBO была определена объемным вариантом метода БЭТ на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000 и составила 53 м<sup>2</sup>/г. По данным РФА материал содержит одну кристаллическую фазу – твердый раствор на основе кубической формы CeO<sub>2</sub>. Период решетки: a=5.440(3) Å, OKP=16(1) нм (Bruker D8 DISCOVER). Для производства катодов LNO порошки были синтезированы с использованием методов керамической технологии в два этапа (1150°C в течение 2 часов, 1230°C в течение 5 часов). Коэффициент термического расширения для катодов LNO составил 12.9×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, в то время как для CSSBO (12.5×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>).



Рис. 1. Электронная микрофотография скола CSB покрытия.

Суспензии для проведения ЭФО, концентрацией 10 г/л, готовили в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон = 50/50 об.%.

В качестве полимерного модификатора использовали БМК-5. ЭФО проводили при постоянном напряжении U=100 В и комнатной температуре, варьировали время осаждения суспензии CSSBO. Показано, что плотность неспеченного покрытия в присутствии связующего составила 48 – 60 %, что обеспечивает возможность его последующего спекания в плотную керамику. При спекании покрытия применяемое полимерное связующее полностью удаляется при температуре до 400°С, и окончательное спекание покрытия из наночастиц происходит при 1400°С. Проведен рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергиям и определено содержание всех присутствующих в образце химических элементов. Была изучена степень спекания покрытий на воздухе и получены электронные и оптические микрофотографии, которые позволили дать заключение о структуре поверхности покрытия. На рис. 1 представлена электронная микрофотография поперечного среза CSSBO на пористом LNO катоде толщиной 2.3 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1, а также РФФИ и Правительства Свердловской области, проект № 13-03-96098.

# Получение химическими методами катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

<u>А.А. Пономарева<sup>1</sup></u>, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова<sup>1,2</sup>, И.Ю. Кручинина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,

197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5, Россия mail:ponomareva.aa@iscras.ru

В последнее время большая часть мирового научного сообщества озабочено проблемами альтернативной энергетики. Значительное внимание уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с более низкой рабочей температурой [1, 2]. Считается, что снижение рабочей температуры позволит существенно расширить круг конструкционных материалов, увеличить ресурс работы и, возможно, снизить стоимость твердооксидных топливных элементов [2]. Материалы на основе оксида церия имеют огромный потенциал для применения его в качестве электрода топливных элементов, работающих в среднетемпературном режиме. Сложной задачей для создания топливной ячейки с электродом на основе церия является выбор материала и конструкционных особенностей катода. Известно, чтобы увеличить производительность катодов при пониженных рабочих температурах вместо  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM) перовскитного материала, который проявляет хорошие характеристики при температурах свыше 800°С, используют перовскиты на основе кобальтита стронция, такие как  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  (LSC),  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LSCF),  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  (SSC),  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF), которые обладают смешанной ионной и электронной проводимостью [3, 4]. При выборе катодного материала следует помнить о сложностях с коэффициентами термического расширения (КТР) у катодных материалов на основе кобальтита и электролитного материала на основе церия. Так, например, КТР для La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-6</sub> – 20.5·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, намного выше, чем для церия легированного гадолинием (SDC) – 12·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>. Замещение кобальта железом позволяет снизить КТР; 13.8·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> для La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-6</sub>, таким образом уменьшая эффект рассогласования. Однако при этом также уменьшается проводимость катодного материала [3]. Таким образом, для описанных выше целей было решено синтезировать два типа материалов: кобальтит лантана-стронция (LSC) и кобльтит самария-стронция (SSC). В данной работе катодные материалы обоих составов были синтезированы методом Печини.

Ранее были проведены эксперименты по выбору температурного режима обжига. Для этого были созданы серии образцов, прошедших термический обжиг при различных температурах 700, 800 и 900 °C. Рентгенофазовый анализ LSC образцов показал, что все образцы имеют схожий набор фаз:  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  и SrCO<sub>3</sub>, количество SrCO<sub>3</sub> уменьшается с ростом температуры обжига (табл.1).

Таблица 1

Температура обжига, ⁰С		700	800	900
Содержаниефаз, мас. %	$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$	87.3	88.7	96.6
	SrCO <sub>3</sub>	12.7	11.3	3.4

Фазовый анализ LSC образцов.



Дополнительный обжиг в течение 2-х часов при 900°C температуре позволил снизить содержание SrCO<sub>3</sub> фазы до 1-2% (рис. 1а).  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ фаза обладает структурой перовскита. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [5, 6]. Результаты

эксперимента для катодного SSC материала оказались схожими, также была обнаружена дополнительная SrCO<sub>3</sub> фаза. Однако варьируя технологические параметры получения, удалось получить однофазный материал. Рентгенофазовый анализ показал, что SSC образец обладает псевдокубической структурой, параметр решетки которой равен a=3.7875±0.0001 Å.

### Литература

[1] BrianC. H. Steele"Runningonnaturalgas"*NATURE*, vol. 400, pp.619-621 (1999)



Рис. 1.Рентгенофазовый анализ LSC (*a*) и SSC (*б*) материалов.

[2] В.А. Собянин

"Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и конверсия метана" *Рос.хим. ж. (Ж. Рос. Об-ва им. Д.И. Менделеева)*, т. XLVII, №6, с. 62-70 (2003)

[3] Xingyan Xu, Changrong Xia, Guoliang Xiao, Dingkun Peng "Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes" *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1513 – 1520(2005)

[4] Y. Min Park, H. Kim "Composite cathodes based on  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  with porous Gd-doped ceria barrier layers for solid oxide fuel cells" *International journal of hydrogen energy*, vol. 37, pp. 15320-15333 (2012)

[5] M.Kubicek, G.M. Rupp, S. Huber, A. Penn,A. K. Opitz, J.Bernardi, M. Stöger-Pollach, H.Huttera, Jürgen Fleig "Cation diffusion in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub>below 800 °Cand its relevance for Sr segregation" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 2715–2726 (2014)

[6]Y. Tao, J. Shao, J.Wang,W.G.Wang "Synthesis and properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub>nanopowder" *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 609–614 (2008)

# Изотопный обмен кислорода в никелитах лантана.

# Е.С. Тропин<sup>1</sup>, <u>Н.М. Поротникова<sup>1</sup></u>, М.В. Ананьев<sup>1,2</sup>, А.В. Ходимчук<sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин<sup>1</sup>, А.С. Фарленков<sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин<sup>1</sup>

 Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
 Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 mail: n.porotnikova@mail.ru

Никелит лантана La<sub>2</sub>NiO<sub>4±δ</sub> является перспективным кислород-ионным и электронным проводником, который может быть использован в качестве электродного материала в высокотемпературных электрохимических устройствах.

В данной работе изучена кинетика взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидом La<sub>2</sub>NiO<sub>4±δ</sub> при температурах 600–800°C и давлениях кислорода 0.13–2.5 кПа методом изотопного обмена с анализом газовой фазы. В докладе обсуждаются полученные результаты H (атом см<sup>-2</sup>·c<sup>-1</sup>), D (см<sup>2</sup>·c<sup>-1</sup>) в сравнении с литературными с позиции влияния кристаллической структуры материала.

В работе анализируется механизм обмена кислорода по двухступенчатой модели [1] и модели трех типов обмена [2]. Рассчитаны значения скорости межфазного обмена кислорода H, скорость адсорбции кислорода  $\rho_a$  по реакции 1 и скорость инкорпорирования  $\rho_i$  по реакции 2. Результаты сравнения между нашими данными для H,  $\rho_a$  и  $\rho_i$  и полученными в работе [1], приведены на рис.1.

$$O_{2} + ()_{a} \Leftrightarrow 2(O)_{a}$$

$$(1)$$

$$(O)_{a} + ()_{s} \Leftrightarrow ()_{a} + (O)_{s}$$

$$(2)$$



Рис. 1. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода, скорости адсорбции и скорости инкорпорирования от давления кислорода при температурах 600-800°С в сравнении с литературными данными [1], где QMS IE-GPE – изотопный обмен с анализом газовой фазы с использованием квадрупольного масс-спектрометра, РIE - импульсный изотопный обмен.

Для каждой температуры, как в нашей работе, так и в работе [1] скорость инкорпорирования выше, чем скорость адсорбции, кроме того, эта разница увеличивается

с уменьшением температуры. Можно сделать вывод, что диссоциативная адсорбция является скорость-определяющей стадией обмена кислорода оксида с газовой фазой.

# Литература

[1] H. J. M. Bouwmeester, C. Song, J. Zhu, J. Yi, M. van Sint Annaland, B. A. Boukamp, «A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors», Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 11, 9640-9643, (2009).

[2] В.С. Музыкантов, Г.И. Панов, Г.К. Боресков «Определение типов гомомолекулярного обмена кислорода на окислах», Кинетика и катализ, Т. 15, 948-955, (1973).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №14-03-00414. При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

# Влияние дефектообразования в оксидах La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3±d</sub> (A= Ca, Sr) на кинетику взаимодействия с кислородом газовой фазы.

<u>Н.М. Поротникова<sup>1</sup></u>, М.В. Ананьев <sup>1,2</sup>, В.А. Ерёмин <sup>1</sup>, А.С. Фарленков <sup>1</sup>, Э.Х. Курумчин <sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 mail: n.porotnikova@mail.ru

В работе изучено влияние радиуса катионов А в оксидах с одинаковым уровнем акцепторной примеси La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±d</sub> на кинетику обмена кислорода.

Проведена аттестация материалов, определены фазовый состав (РФА), химический состав (РФСА), удельная поверхность порошка (БЭТ), распределение частиц по размерам (лазерное светорассеяние).

Для исследования кинетики изотопного обмена кислорода использован метод изотопного обмена с анализом газовой фазы (ИОАГ). Изучены процессы дефектообразования с применением метода термогравиметрии (ТГ) и метода анализа рентгеновского спектра вблизи края поглощения (XANES) для определения соотношения  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  в материалах.

Получены зависимости скорости межфазного обмена кислорода от радиуса допанта при одинаковом уровне допирования, рис. 1. Показано, что скорость обмена кислорода оксидов La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±d</sub> возрастает с увеличением радиуса допанта, что, вероятно, обусловлено увеличением числа активных центров за счет изменения зарядового числа марганца, рис. 2.



Рис. 1. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода оксидов La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±d</sub> от радиуса катиона допанта при T=700°C, Po<sub>2</sub>=5 Торр

Рис. 2. Зарядовое число марганца в оксидах La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3±d</sub>

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №13-03-00519 и №14-29-04009 и стипендии президента РФ 2015-2017. При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Исследование структурных свойств методом анализа тонкой структуры рентгеновских спектров вблизи края поглощения (XANES) проведены в Сибирском центре синхротронного излучения в Институте ядерной физики.

# Исследование проводимости композита $0.5Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}-0.5Ce_{0,8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}.$

**<u>В.В. Сальников<sup>1</sup></u>, Е.Ю. Пикалова<sup>1,2</sup>** 

 <sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20
 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 mail: v.salnikov@ihte.uran.ru

**Резюме.** В настоящей работе композиционный материал 0.5  $Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ -0.5  $Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$  получен методом твердофазного синтеза в две стадии, а его свойства проводимости были изучены методом импеданс спектроскопии, исходя из возможности его использования как смешанного ионного и электронного проводника (MIEC) материала мембраны для получения водорода.

Материалы со смешанной кислород ионной и электронной проводимостью представляют значительный интерес с целью использования их в электрохимических устройствах путем электрохимической конверсии углеводородного сырья. Композит 0.5Sr<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> - 0.5Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> был получен методом твердофазного синтеза из предварительно синтезированных оксидов состава Sr<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>Ti <sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> и Се<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> смешанных в стехиометрическом соотношении и последующим их спеканием при 1400-1550°С в течение 3 часов. Аттестацию композитов проводили ΡΦΑ метолами И сканирующей электронной микроскопии. Композиты  $Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$  и  $Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$  кристаллизуются в структуре перовскита (пространственная группа Pm3m) и флюорита (пространственная группа Fm3m), характеризуется Двухфазный соответственно. композит хорошей химической совместимостью и отсутствием фаз взаимодействия после спекания.

Измерения импеданса композита проводили в атмосфере воздуха в ячейке с симметричными Ag электродами в интервале температур 200°C-700°C, в области частот 1МГц- 0.1Гц. На рис. 1. показаны спектры импеданса в интервале температур 200°C-400°C. В спектрах -ImZ-ReZ наблюдается одна дуга полуокружности, описывающая релаксацию объема композита.



Рис.1. Спектры -ImZ-ReZ композита 0.5Sr<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> – 0.5Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, атмосфера воздух, T=200-400 C.

На рис. 2. показаны спектры импеданса композита состава 0.5SrTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> – 0.5Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2- $\delta$ </sub>, атмосфера воздух, T=230-310 C без добавки оксида празеодима. Сравнение спектров импеданса композитов с добавкой оксида празеодима и без нее показывает, что оксид празеодима оказывает электрокаталитическое влияние на свойства проводимости композита состава 0.5Sr<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> – 0.5Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2- $\delta$ </sub>. Влияние оксида празеодима на свойства проводимости композита, прежде всего выражается в расширении температурной области проводимости. Из аррениусовских зависимостей lg( $\sigma$ T)-1000/T в области температур 350-600°C для композита с эквимолярным отношением титаната стронция и оксида церия с добавкой оксида празеодима определена энергия активации общей проводимости E<sub>a</sub>, и составила 0.525 эВ.



Рис. 2. Спектры -ImZ-ReZ композита 0.5SrT<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> – 0.5Ce<sub>0.8</sub>(Sm<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, атмосфера воздух, T=230-310 C.

Транспортные свойства смешанных ионных и электронных проводников можно описать эмпирическим выражением (1) [1,2]

$$\sigma_{\text{(tot)}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{h,o}} \cdot (pO_2)^{1/4} + \sigma_{\text{e,o}} \cdot (pO_2)^{-1/4}$$
(1)

где  $\sigma_{(tot)}$  –общая проводимость,  $\sigma_{ion}$  –ионная проводимость, и  $\sigma_{h,o}$  и  $\sigma_{e,o}$  дырочная и электронная проводимость, соответственно. В феррито-титанате стронция SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> в области высоких p<sub>O2</sub> преобладает дырочная проводимость [3] в соответствии с уравнением:

$$1/2O_2 + V_0^{\bullet} \rightarrow O_0^{\times} + 2h^{\bullet}$$
(2)

Электронный р- тип проводимости будет превалировать в материалах с высоким содержанием перовскитной фазы. В композите  $0.5Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - 0.5Ce_{0.8}$  ( $Sm_{0.8}Sr_{0.2}$ )<sub>0.2</sub> $O_{2-\delta}$  в атмосфере воздуха следует ожидать смешанную кислород-ионную и электронную р-типа проводимость [4].

Литература

[1] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serrac, W.A. Meulenberg, S. Liua, Y.S. Lind, J.C. Diniz da Costa, J. Membr. Sci. 320 (2008) 13.

[2] A.A. Markov, E.V. Shalaeva, A.P. Tyutyunnik, V.V. Kuchin, M.V. Patrakeev, I.A.

Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Solid State Chem. 197 (2013) 191.

[3] А.А.Мурашкина, Е.Ю.Пикалова, А.К.Демин, Электрохимия 45 (2009) 542.

[4] E.Yu.Pikalova, A.A. Murashkina, D.A.Medvedev, P.S.Pikalov, S.V.Plaksin, Solid State Ionics. 262 (2014) 640.

# Синтез и исследование функциональных свойств электролитов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

О.А.Савинская<sup>1</sup>, А.П.Немудрый<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирской обл., ул.Кутателадзе, д.18 <sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Новосибирск, Новосибирской обл.,ул.Кутателадзе, д.18 mail: nouvelle84@gmail.com

Для создания высокоэффективных электрохимических генераторов требуется поиск новых электродных материалов и электролитов. Проблема создания средне- и низкотемпературных твёрдооксидных топливных элементов до сих пор не решена, несмотря на многочисленные исследования в данной области. Одним из перспективных направлений её решения является поиск электродных материалов, обладающих в области температур (500–900 °C) высокими электронной проводимостью и подвижностью кислорода, химически и термомеханически согласованных с другими компонентами ТОТЭ.

Целью данной работы является исследование термомеханических свойств, а также процессов взаимодействия новых перспективных катодных материалов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-d}$ ,  $SrCo_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-d}$  и  $LnBaCo_{2-x}M_xO_{5+d}$  (где M=Nb, Mo, W) с материалами электролита (CGO и LSGM) и отработка методики формирования микротрубчатых мембран на основе выбранных электролитов.

С помощью *ex situ* и *in situ* высокотемпературной дифрактометрии детально исследованы процессы взаимодействия новых катодных материалов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-d}$ ,  $SrCo_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-d}$  и  $LnBaCo_{2-x}M_xO_{5+d}$  (где M=Nb, Mo, W) с материалами электролита (CGO и LSGM). Показано, что взаимодействия катодных материалов с материалами электролитов (CGO и LSGM) не происходит при T< 900°C, однако в случае LSGM происходит частичное разложение электролита с образованием фаз LaSrGaO<sub>4</sub> и LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Таким образом, CGO электролит является более перспективным. С помощью *ex situ* и *in situ* высокотемпературной дифрактометрии показано, что при T>1000 °C для катодных материалов состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-d}$ , и  $LnBaCo_{2-x}M_xO_{5+d}$  (где M=Nb, Mo, W) наблюдается взаимодействие с материалом электролита CGO с образованием фазы  $BaCeO_3$ .

Отработана методика получения микротрубчатых мембран на основе CGO с контролируемой микроструктурой с помощью метода фазовой инверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

# Влияние малых добавок Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на формирование электрофизических свойств керамики диоксида циркония, стабилизированного Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### <u>Ю.А. Комыса</u>, Г.Я. Акимов

### ДонФТИ НАН Украины, ул.Р.Люксембург, д.72, 83114, Донецк, Украина mail: yurkom@inbox.ru

Диоксид циркония ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный оксидом скандия (ScSZ), является перспективным материалом с точки зрения его применения в низкотемпературных (600-700 °C) топливных ячейках. Большой интерес к данному материалу обусловлен самой высокой удельной проводимостью среди всех вариантов стабилизирующих примесей (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и т.д.). Высокая удельная проводимость является следствием малого отличия ионных радиусов Zr<sup>4+</sup> и Sc<sup>3+</sup>, которое обеспечивает низкую энергию ассоциации дефектов, высокую подвижность ионов кислорода, а, следовательно, и проводимость керамики ScSZ [1].

На фоне исследований по оптимизации структуры и свойств керамики ScSZ [2-6] следует отметить эффект влияния оксида висмута [7-8]. В работе [8] показано, что легирование 1-2 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к подавлению фазового перехода из кубической в ромбоэдрическую фазу в системе 10ScSZ без существенного снижения проводимости материала.

В данной работе исследована структура, фазовый состав и электропроводность керамики 10ScSZ с различным уровнем легирования Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Порошок состава (90-х) мол.% 10ScSZ + х мол.% Ві<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х=0, 0.5, 1.0, 1.5) был получен методом совместного осаждения соответствующих солей. Образцы в форме параллелепипеда были получены с использованием ХИП давлением 800 МПа. Спекание образцов производилось при трех контрольных температурах Тспек=1100, 1300 и 1500 оС в течение 3-х часов при скорости нагрева около 3 °С/мин. Микроструктурные характеристики были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV(Япония). Фазовый состав образцов определялся при комнатной температуре рентгенографическим методом с помощью автоматической съемки дифрактограмм на аппаратно-программном комплексе ДРОН-3 В СиКα-излучении. Проводимость измерялась по двухзондовой методике с использованием универсального RLC-метра с рабочей частотой 1000 Гц в интервале температур нагрева 300-700 °С.

Анализ сколов образцов с ХИП=800 МПа, спеченных при 1100, 1300 и 1500 °C показал, что температуры 1100 °С недостаточно для спекания чистого материала. Легирование 0.5 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже обозначает материал как керамику, четко различимы отдельные зерна. Сколы образцов с 1.0 и 1.5 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказались во многом идентичны, размеры зерен примерно одинаковы, пористость практически нулевая. Спекание при 1300 °С существенно не изменило структуру образцов, отмечался рост зерен на 50-70 %. Спекание на 1500 °C показало кардинально противоположный результат. Чистый материал спекся почти идеально, скол образовался гладкий, отдельные зерна практически неразлечимы. Скол образца с 0.5 мол.% Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub> имел более выраженную керамическую структуру. Разрушение образца происходило как по зерну, так и по границе зерен. Заметно увеличилась по сравнению с чистым материалом внутризеренная пористость. Разрушение образца с 1.0 мол.% Ві<sub>2</sub>О<sub>3</sub> происходило, большей частью, по границе зерен, также можно отметить увеличение числа и размера захваченных пор. Данная динамика не распространяется на образец с 1.5 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: разрушение происходило опять по объему зерен с резким увеличением доли межзеренной пористости по отношению к внутризеренной.

Зависимости плотности образцов оказались отражением их микроструктурных характеристик: при температурах спекания 1100 и 1300 °С наблюдался монотонный рост плотности образцов с ростом концентрации Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а при T<sub>спек</sub>=1500 °C увеличение
концентрации примеси привело к снижению плотности. Подобный результат наблюдался в работе [9], только в качестве контролирующего параметра там выступает давление прессования Р<sub>ХИП</sub>. По всей видимости, в системе 10ScSZ механизмы влияния стабилизирующей примеси Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и давления прессования имеют общую природу.

Электропроводные свойства образцов серий 1100 и 1500 оказались идентичны с точностью до наоборот: при  $T_{cne\kappa}$ =1100 °С максимальную проводимость  $\sigma_{макс}$ =0.027 Си/см показал образец 1.5 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10ScSZ, тогда как максимальное значение 0.024 Си/см наблюдалось на чистом материале, спеченном при 1500 °С. В образцах серии 1300 значения проводимости несколько ниже, однако разброс проводимостей внутри серии не превысил 25%, тогда как в сериях 1100 и 1500 эта величина порядка 60%.

Т.о., легирование оксидом висмута в малых количествах позволяет спекать образцы керамики 10ScSZ при более низких температурах. При введении более 1 мол.%  $Bi_2O_3$  подавляется реализация с- $\beta$  превращений, кубическая модификация 10ScSZ стабилизируется при комнатной температуре. Удельная проводимость также увеличивается при допировании  $Bi_2O_3$ . Хотя максимальное значение проводимости 0.027 Си/см получено на образце с 1 мол.%  $Bi_2O_3$ , спеченном при 1100 °C, оптимальной температурой спекания для системы  $Bi_2O_3$  - 10ScSZ является 1300 °C. Дальнейшее увеличение концентрации  $Bi_2O_3$  в 10ScSZ является нецелесообразным, поскольку приводит к увеличению сопротивления границ зерен.

Литература

[1] J.W. Fergus, Journal of Power Sources, vol.162, 30-40 (2006).

[2] O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, vol.79, 137-142 (1995).

[3] F. Tietz, W. Fischer, Th. Hauber, G. Mariotto, *Solid State Ionics*, vol.100, 289-295 (1997).

[4] Y. Chen, J.R. Sellar, Solid State Ionics, vol.86-88, 207-301 (1996).

[5] J.G. Duh, H.T. Dai, W.Y. Hsu, *Journal of Materials Science*, vol.23, 2786-2789 (1998).

[6] Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, *Materials Letters*, vol.59, 2579–2582 (2005).

[7] M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, Solid State Ionics, vol.158, 215-223 (2003).

[8] S. Sarat , N. Sammes, A. Smirnova, *Journal of Power Sources*, vol.162, 30–40 (2006).

[9] Г.Я. Акимов, Ю.А. Комыса, Огнеупоры и техническая керамика, № 1-2, 47-50 (2013).

# Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе ZrO<sub>2</sub> от структуры и фазового состава.

# <u>Е.А. Кораблева</u>, Н.Н. Саванина

# ОАО «ОНПП «Технология», 249031, Российская Федерация, Калужская область, г.Обнинск, Киевское шоссе, 15 info@technologiya

Материалы в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  остаются основными для применения в качестве твердых электролитов для электрохимических устройств (ЭХУ): твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных насосов, датчиков кислорода в газах и расплавах металлов. На новом витке развития материаловедения применяя методы нанотехнологии возможно даже в этой хорошо известной системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  получить новые функциональные материалы.

Целью данного исследования было изучение влияния наноструктуры и фазового состава на проводящие свойства керамики на основе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .Эффект размерной зависимости функциональных свойств керамики на основе твердых растворов диоксида циркония исследовался многими исследователями. Результат влияния размеров нанокристаллитов и их взаимного поведения (наноструктуры) на фазовую устойчивость при температуре представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и практический интерес с точки зрения разработки технологии функциональных керамических материалов [1, 2, 3]. Все исследователи сходятся на одном, что сохранение наноструктуры изменяет проводящие свойства керамики системы  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , но при этом нет однозначного объяснения механизма, в публикакациях отсутствуют объяснения наноструктура при температурном воздействии в случае применения в качестве твердых электролитов для ЭХУ.

В работе использовали в качестве метода формования – пленочное литье на движущуюся подложку, изостатическое формование. Ионопроводящие материалы системе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по фазовому составу и физическим свойствам делятся на 3 группы:

1 - тетрагональные поликристаллические материалы в международной классификации Y-TZP;

2 - частично-стабилизированные Y-PSZ;

3 - полностью стабилизированые Y-FSZ

Для получения наноструктуры были изготовлены пленки с толщиной 175-200мкм различных составов из всех трех групп. На спеченных образцах были проведены измерения удельного сопротивления при температуре, фазовый состав, размер кристаллитов, относительная плотность и пористость.

В работе представлены результаты исследований процессов фазообразования при термической обработке при определенных режимах спекания керамики. Выбраны оптимальные режимы спекания термоустойчивой фазостабильной при термическом длительном использовании керамики на основе ZrO<sub>2</sub> с достаточным уровнем ионопроводящих свойств при изотермической выдержке при 850°C. Измерен уровень проводящих свойств при длительном температурном воздействии у материалов системы ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>в зависимости от размерности элементов структуры.

Исследовано влияние добавки небольшого количества  $Al_2O_30,5$ мол% к  $ZrO_2+4$ мол%  $Y_2O_3$  на стадии химического осаждения. Выявлено, что добавка $Al_2O_3$  в сохраненной наноструктуре и при повышении дефектности при резком охлаждении влияет на фазовые превращения тетрагональной фазы в кубическую. Увеличение содержания кубической кристаллической фазы при спекании приводит к уменьшению удельного сопротивления (210м\*см) по сравнению с керамикой без  $Al_2O_3$  (29 Oм\*см) при 850 °C.

Сохранение наноструктуры и повышение дефектности кристаллической решетки приводит к увеличению проводящих свойств почти в 1,5 раза по сравнению с

проводимостью макроструктурных материалов и у других составов. Это дает возможность снизить температуру эксплуатации ЭХУ с 1000 до 850°С.

### Литература

[1] Inner, J., Vaidhyanathan, B., Paul, A., Annaporani, K., Raghupathy, B.: Compositional effects in nanostructured yttria partially stabilized zirconia, *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, 2011-  $N_{2}$ 8, p. 766 – 782

[2] Maglia F., I.G.Tredici, U.Anselmi-Namburini, Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm// Journal of the Europeean Ceramic Ceram. Society, – 2013.- vol.33.-№6.- P. 1045–1066

[3] Кораблёва Е.А., Русин М.Ю., Саванина Н.Н. Создание ионопроводящей керамики на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов. // Огнеупоры и техническая керамика 2010. - №9, – С. 26-31

# Дефектообразование в двойных кобальтитах RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> со структурой двойного перовскита.

<u>А.Ю. Сунцов<sup>1</sup></u>, О.Н. Леонидова<sup>1</sup>, И.А. Леонидов<sup>1,2</sup>, М.В. Патракеев<sup>1,2</sup>, А.В. Чукин<sup>2</sup>, В.Л. Кожевников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91 <sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19 mail: suntsov@ihim.uran.ru

Разработка твердооксидных топливых элементов (ТОТЭ), способных эффективно работать при умеренных температурах (~500–700°С) является актуальной задачей, поскольку при таких условиях увеличивается ресурс работы электрохимических устройств. При снижении температуры важной задачей становится поиск катодных материалов с высокой электропроводностью. Кобальтиты со слоистой структурой двойного перовскита RBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (R=Y, Ln) являются одними из наиболее перспективных материалов, поскольку благодаря переменной степени окисления кобальта и наличию большого количества кислородных вакансий в кристалличекой структуре достигаются высокие значения электронной и ионной проводимости [1]. Ранее [2] было показано, что при переносе ионов кислорода в структуре кобальтита PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> участвуют два типа кислородных вакансий, располагающихся в двух неэквивалентных позициях: О2 (в слоях О–Со–О) и О3 (в слоях Pr–O). Образование вакансий  $V_{O3}$  уже при 700°С:

$$O_{02}^{2-} + V_{03} \rightarrow O_{03}^{2-} + V_{02}$$

Частичное замещение празеодима на иттрий позволит уменьшить дистанцию перескока O2–O3 и может интенсифицировать процесс переноса кислорода по цепочке O3-O2-O3.

В настоящей работе проведен синтез нового кобальтита  $Pr_{0.9}Y_{0.1}BaCo_2O_{5+\delta}$ . На основе данных рентгеновской дифракции в области температур 20–980°С выполнена структурная аттестация. Методом кулонометрического титрования исследована кислородная нестехиометрия в широком интервале парциальных давлений кислорода  $p_{O_2}$  и температуры. Методом дилатометрии определены коэффициенты термического расширения.

Установлено, что введение иттрия приводит к переходу структуры из орторомбической (*Pmmm*) в тетрагональную (*P4/mcc*), уменьшению параметров элементарной ячейки и содержания кислорода. Иттрий существенно увеличивает стабильность кобальтита до  $p_{O_2} \approx 10^{-14}$  атм при T=750°C. Показано, что в высокотемпературной фазе  $Pr_{0.9}Y_{0.1}BaCo_2O_{5+\delta}$  величина  $\delta$ <0. С использованием ранее предложенной модели образования дефектов [3] на основе  $p_{O_2} - T - \delta$  диаграмм определены константы равновесия реакций дефектообразования, концентрации ионов Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>4+</sup> и вакансий в кислородной подрешетке [V<sub>O2</sub>] и [V<sub>O3</sub>]. Установлено уменьшение коэффициента термического расширения при повышенных температурах.

#### Литература

[1] A.Tarancon, M.Burriel, J.Santiso, S.J.Skinner, J.A. Kilner, "Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", J. Mater. Chem., vol.20, pp.3799–3813 (2010). [2] Y.C. Chen, M. Yashima, J. Peña-Martínez, J.A. Kilner, "Experimental visualization of the diffusional pathway of oxide ions in a layered perovskite-type cobaltite  $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ .", Chem. Mater., vol.25, pp.2638–2641 (2013).

[3] A.Yu. Suntsov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, "Defect formation in double perovskites  $PrBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$  at elevated temperatures.", Solid State Ionics, vol.274, pp.17–23 (2015)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект А №15-03-06024)

# In-situ спектроскопия комбинационного рассеяния света как метод исследования электрохимических процессов на границе электродэлектролит ТОТЭ.

# Д.А. Агарков, <u>Ф.М. Цыбров</u>, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин

### <sup>1</sup>ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Осипьяна, д.2 mail: agarkov@issp.ac.ru

Кинетика окислительно-восстановительных реакций и изменения концентрации носителей заряда на интерфейсе электрод ТОТЭ / электролит оказывает существенное влияние на характеристики топливного элемента. Импедансная спектроскопия и измерения вольт-амперных характеристик позволяют исследовать локальные механизмы электрохимических процессов около трехфазной границы (ТФГ). При этом данные методы дают интегральный результат за исключением случая применения микро-электродов. Более того, однозначная интерпретация результатов электрохимических измерений требует, как правило, применения дополняющих экспериментальных методов и/или использования упрощенных моделей.

Данная работа посвящена созданию комбинированной методики для *in-situ* исследований локальных химических и электрохимических процессов, фазовых превращений и морфологических превращений в электродах ТОТЭ в рабочих условиях методом комбинационного рассеяния света. Спектроскопия комбинационного рассеяния света успешно применяется для исследования как катодных [1], так и анодных [2] процессов в ТОТЭ. По причине малой глубины проникновения возбуждающего излучения информацию получают с внешних границ модельных электрохимических ячеек (поверхности электродов). При этом при изучении внешних границ невозможно получить информацию о наиболее важных областях электродных систем, где протекают электрохимические реакции.

В данной работе эта проблема была решена с помощью использования оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника состава 10ScYSZ (89 мол.%  $ZrO_2 + 10$  мол.%  $Sc_2O_3 + 1$  мол.%  $Y_2O_3$ ). Для проведения одновременных электрохимических измерений ячейки в рабочих условиях ТОТЭ и исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света была изготовлена и испытана специальная измерительная вставка с контролируемой атмосферой. Выбор геометрии электродов позволяет получать спектры комбинационного рассеяния света непосредственно из области ТФГ. При этом лазерный луч пропускается через монокристаллическую мембрану твердого электролита и противоположный электрод специальной формы на интерфейс. Спектры могут быть получены как функция рабочей температуры, атмосферы, плотности тока и/или перенапряжения.

В работе представлены результаты исследований кинетики окислительновосстановительных реакций в Ni-содержащих анодных электродах ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 14-29-04031 «Исследование механизмов токогенерирующих электрохимических реакций и переноса заряда в микро и нано структурированных композиционных электродах твердооксидных топливных элементов».

### Литература

[1] S. Loridant, L. Abello, E. Siebert, G. Lucazeau «Correlation between structural and electrical properties of BaCeO<sub>3</sub> studied by coupled in-situ Raman scattering and impedance spectroscopy», *Solid State Ionics*, vol.78, iss. 3-4, 249-258, (1995)

[2] W. Bessler, M. Vogler, H. Stoermer, D. Gerthsen, A. Utz, A. Weber, E. Ivers-Tiffee, "Model Anodes and Anode Models or Understanding the Mechanisms of Hydrogen Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 13888-13903 (2010)

# Разработка анодного материала на основе первоскита SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> для твердооксидных топливных элементов.

# <u>Т.Б.Шойнхорова</u>, М.П.Попов, О.А.Савинская, С.Ф.Бычков, А.П.Немудрый.

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Новосибирской обл., ул.Кутателадзе, д.18 <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Советский район, ул.Пирогова, д.2 mail: shoynkhorova@gmail.com

Технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) открывает перспективы более экологичных источников энергии в результате снижения уровня выбросов и повышения экономических характеристик за счет высокого КПД. В настоящее время для развития ТОТЭ требуются перспективные материалы: катоды, аноды и электролиты, которые будут обладать высокой электропроводностью и стабильностью при высоких рабочих температурах. Как известно феррит стронция SrFeO<sub>3-б</sub> обладает высокой смешанной ион-электронной проводимостью, следовательно, может быть перспективным материалом для использования в электрохимических устройствах, однако его недостатком является то, что при повышении температуры (выше 800°С) и при падении парциального давления кислорода происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием браунмиллерита. Структурный переход «перовскит-браунмиллерит» структуры сопровождается, с одной стороны, существенным изменением объема, что может являться причиной разрушения материала, с другой стороны приводит к резкому падению кислородной и электронной проводимости в результате локализации кислородных вакансий и смены характера проводимости с металлической на полупроводниковую. Стандартным способом модифицирования свойств твердых тел является допирование – изоморфное замещение структурообразующих ионов.

Целью работы является разработка перспективного анодного материала для ТОТЭ на основе феррита стронция, допированного молибденом.

Были синтезированы нестехиометрические оксиды состава SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (x=0.02, 0.05, 0.1, 0.25). Полученные образцы были исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующего электронной микроскопии, дилатометрии. Для составов SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> определены области устойчивости электродных материалов, получены фазовые диаграммы «3-delta - lg pO<sub>2</sub> –T» и определены термодинамические параметры ( $\mu$ O<sub>2</sub>,  $\Delta$ H<sub>o</sub>,  $\Delta$ S<sub>o</sub>). Измерена зависимость электропроводности материала от температуры и парциального давления кислорода. Исследованы термомеханические свойства данных соединений, с помощью *in situ* и *ex situ* рентгеновской дифракции исследована совместимость анодных материалов с материалами электролита.

Отработана методика получения микротрубчатых SrFe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x=0.05, 0.25) мембран с контролируемой микроструктурой методом фазовой инверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

# Электроперенос и кинетика электродных процессов в системе (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+Ar), Pt|La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>ScO<sub>3-δ</sub>.

# Е.П. Антонова, Д.И. Бронин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20, 620137, Екатеринбург, ул.Академическая, д.20 mail: ekantonova@e1.ru

Исследование протонпроводящих материалов является актуальной задачей твердотельной электрохимии и может иметь практическое значение при создании электрохимических устройств различного назначения. Твердые электролиты на основе скандата лантана являются одним из перспективных видов протонных проводников среди сложных оксидов со структурой перовскита. Целью настоящей работы явилось исследование электрохимического поведения системы (H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+Ar), Pt|La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>ScO<sub>3-δ</sub> в зависимости от температуры и состава газовой фазы.

Измерения проводились методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 500-700°С. Обнаружено, что электропроводность электролита зависит от содержания воды и водорода в газовой фазе, согласно выражению  $\sigma \sim pH_2^n pH_2O^m$ , где *n* и *m* возрастают с ростом температуры от 0.007 до 0.034 и от 0.009 до 0.18, соответственно. Рассмотрены возможные причины такого поведения электропроводности.

Установлено, что поляризационное сопротивление электродов увеличивается с уменьшением содержания воды и водорода в газовой фазе во всем исследованном температурном интервале в соответствии с выражением  $R_{\eta} \sim pH_2^{-k}pH_2O^{-q}$ , где k и q изменяют свои значения от 0.17 до 0.24 и от 0,12 до 0,24, соответственно, увеличиваясь с ростом температуры (см. рис.1).



Рис. 1. Изотермы поляризационного сопротивления Pt электродов в зависимости от  $pH_2$  при  $pH_2O = 0.05$  атм (а) и от  $pH_2O$  при  $pH_2 = 0.08$  атм (б)

Предложен механизм протекания реакции электроокисления водорода, лимитирующей стадией которого предполагается переход заряда между водородом, растворенным в платине, и протонными дефектами в электролите по реакции

 $H_i$  (электрод) +OH  $_O$  (электролит) +e'  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O.

В этом случае, согласно теории замедленного разряда, можно получить, что поляризационное сопротивление электродов пропорционально содержанию водорода и воды в газовой фазе согласно

$$R_{\eta} \sim [H_2]^{0,25} [H_2 O]^{0,25}$$

что согласуется с поведением полученных концентрационных зависимостей для температуры 700°С.

# Использование нового высококачественного потенциостатагальваностата Р-50Х в разработке твердополимерных топливных элементов и компонентов для них. Е.А. Астафьев

ООО "Элинс" 109451, г. Москва, ул. Братиславская, д. 16, стр. 1, оф.3. mail: potentiostat@mail.ru

Методики исследования и тестирования различных ХИТ, в том числе и твердополимерных топливных элементов, а также их компонентов, постоянно совершенствуются и усложняются. Так, например, долговременные испытания проводятся в течение нескольких дней, и в них могут использоваться сложные программы, состоящие из различных режимов. Помимо рутинных нагрузочных режимов, могут быть использованы и исследовательские методы, такие, как импульсные или измерение спектров импеданса.

Помимо испытательных задач, существует также множество и исследовательских. В них разрабатываются и тестируются электрокатализаторы, проверяются на коррозионную стойкость биполярные пластины и другие компоненты, такие как токосъемы и элементы системы газораспределения.

Для решения всех этих задач обычно применяют различные тестовые станции, дополненные высокоточными потенциостатами-гальваностатами и импедансметрами. Выпускаемые промышленно тестовые станции, сами по себе обычно достаточно массивны и имеют в своем составе только грубую электронную нагрузку, которая, например, не позволяет проводить электрокаталитические и коррозионные испытания, равно как и работать с малыми токами или с импульсными и импедансометрическими методами. Поэтому их приходится дополнять небольшими, но высокоточными и функциональными потенциостатами-гальваностатами.

В 2015 году в ООО "Элинс" был разработан и начат серийный выпуск профессионального исследовательского потенциостата-гальваностата Р-50Х. Этот прибор спроектирован на новой программно-аппаратной платформе ES8. Эта платформа создавалась специально для работы с многоканальными потенциостатами R высокой долговременных режимах. Поэтому она отличается только не функциональностью, но и надежностью. В состав этой платформы входит как сам прибор, так и программное обеспечение ES8, с помощью которого осуществляется работа с прибором.

Потенциостат-гальваностат P-50X является модульным прибором. Это означает, что в зависимости от задач исследователя, он, на стадии заказа, может быть оснащен, например, модулем измерения импеданса, дополнительными каналами АЦП вольтметров, внешним усилителем мощности, бипотенциостатом и другими. Но даже без них базовый блок является законченным высокофункциональным потенциостатом с выходным напряжением 15 В и током 3 А. Помимо высокоскоростных разверток тока и потенциала, прибор может проводить импульсные измерения с разрешением по времени до 2 мкс. Потенциостат имеет 9 диапазонов тока, что позволяет уверенно работать с токами вплоть до долей наноампер. Также имеются 4 диапазона потенциала.

Для решения рутинных задач в приборе имеются стационарные режимы, медленные развертки до 10 мкв/с, пошаговый циклический программатор. Также прибор оснащен энергонезависимой flash-памятью, в которую автоматически резервируются все экспериментальные данные. В процессе работы он может быть отключен от компьютера для автономной работы, так как вся рабочая программа контролируется самим прибором без вмешательства компьютера.

Программное обеспечение имеет новый очень функциональный и наглядный интерфейс и служит для запуска работы прибора и отображения и сохранения

экспериментальных данных. Также в нем имеется очень развитая и удобная система просмотра и редактирования экспериментальных данных.

Высокая функциональность, качество исполнения и надежность потенциостатагальваностата P-50X, а также его относительно невысокая стоимость, делают его конкурентно способным с импортным оборудованием аналогичного назначения. Этот прибор отвечает всем современным требованиям, предъявляемым к научному оборудованию и может заменить зарубежные потенциостаты практически во всех случаях.

# Получение, структура и физико-химические свойства твердых растворов $La_{1-x} Bi_x Mn_{1-y} Me_y O_{3\pm\delta}$ (Me = Cu, Ni; x=0.0-0.5, y=0.0-0.2).

#### В.В. Данилова, О.С. Каймиева, М.В. Морозова, Е.С. Буянова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, департамент «Химический факультет», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19 mail: lerochka575@mail.ru

Актуальным на сегодняшний день является поиск новых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов и катализаторов как альтернатива дорогостоящей платине. Особый интерес представляют перовскитоподобные соединения на основе LaMnO<sub>3</sub>. С помощью введения различных допантов в структуру манганита лантана можно влиять на свойства материала, например, изменяя концентрацию носителей заряда. Так замещение никелем способствует увеличению термической стабильности манганита лантана. Допирование манганита лантана ионами Cu<sup>2+</sup> способствует улучшению электропроводящих характеристик LaMnO<sub>3</sub> по сравнению с допированием такими элементами как Fe, Co, Cr, Zn [1]. Кроме того, замещенные оксиды редкоземельных переходных металлов, имеющие перовскитоподобную кристаллическую структуру, показали значительный результат в качестве катализаторов для окисления CO [2].

Целью настоящей работы является синтез, исследование структурных характеристик твердых растворов  $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Me_yO_{3\pm\delta}$ , где Me = Cu, Ni с различной степенью двойного допирования.

Образцы получены твердофазным методом с конечной температурой отжига 1200-1280°С. После 700°С отжиг порошкообразных образцов проводили в спрессованных брикетах. Для структурной аттестации использовали метод РФА (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, Cu $K_{\alpha}$ -излучение, детектор VÅNTEC1). Расчет параметров элементарной ячейки выполняли с использованием программного обеспечения "Celref", уточнение структуры было проведено полнопрофильным анализом Ритвельда. Высокотемпературные рентгенографические исследования (25-1200°С) выполнены на образце состава La<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.8</sub>N<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>.

Замещенные медью манганиты  $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$  обладают ромбоэдрической (Пр. гр. *R*-3*c*) или орторомбической (Пр. гр. *Pbnm*) структурой в зависимости от состава. Рентгенограммы образцов приведены на рис. 1а. Построены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки (рис.1б).



Рис.1. Рентгенографическая аттестация образцов La<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>3±δ</sub>, на примере x=0.2 (ромбоэдрическая модификация): а) рентгенограммы серии твердых растворов; б) концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки.

Границы областей гомогенности и соответствующие им структурные типы твердых растворов серии  $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Cu_yO_{3\pm\delta}$  приведены в табл.1

Табл.1. Области гомогенности соединений общей формулы

			La <sub>1-x</sub> Bi <sub>x</sub> Mn <sub>1-y</sub> Cu <sub>y</sub> O <sub>3±δ</sub> , где x=0.0-0.2, y=0.0-0.		
x	у	Структура основной фазы			
		формула	тип решетки		
0.0	0.0	$La_{0.93}MnO_3$	$\mathbf{p}_{0}$		
0.0	0.1	$La_{0.93}MnO_3$	ромооэдрическая (пр. гр. к-эс)		
0.1		LaMnO <sub>3</sub>	орторомбическая (Пр. гр. Pbnm)		
0.2-0.5		$La_{0.93}MnO_3$	ромбоэдрическая (Пр. гр. <i>R</i> -3 <i>c</i> )		
0.0	0.2	$La_{0.93}MnO_3$	annon a furgation (IIn an Bhum)		
0.1		LaMnO <sub>3</sub>	орторомоическая (пр. гр. гопт)		
0.2-0.5		La <sub>0.93</sub> MnO <sub>3</sub>	ромбоэдрическая (Пр. гр. <i>R</i> -3с)		

Порошкообразные образцы  $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$  *x*=0.1, *x*=0.2 и *x*=0.5 были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 2010. Изучены морфология поверхности и определен локальный химический состав образцов как  $La_{0.97}Bi_{0.08}Mn_{0.85}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.94}Bi_{0.1}Mn_{0.76}Ni_{0.19}O_{3-\delta}$ ,  $La_{0.94}Bi_{0.04}Mn_{0.52}Ni_{0.49}O_{3-\delta}$ , что вполне согласуется с номинальным составом. Отклонение содержания марганца и лантана в образцах связано с погрешностью определения: характеристические линии данных элементов перекрываются, и определить их точное содержание данным методом не представляется возможным. Размер частиц синтезированных порошков определен методом лазерной дифракции и находится в диапазоне 0.5-10 мкм, что согласуется с данными по электронной микроскопии (рис.2).

a 21/11/2014 HV mag ° WD 11:33:12 20:00 kV 20:000 x 10.1 mm Queen Mary University of London



Рис. 2. Микроизображения порошкообразных образцов, полученные во вторичных электронах: a) La<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, б) La<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>.

 $T\Gamma/ДСК$  исследования в интервале температур 25-1000°С (цикл нагревохлаждение) на воздухе выполнены на образцах состава  $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$ . Показано, что потеря массы составляет 0,30% и происходит при температурах выше 775°С, при температурах 244°С и 338°С были найдены тепловые эффекты, связанные с десорбцией углекислого газа с поверхности образца. Объемная плотность спеченных при 1200°С образцов определена методом гидростатического взвешивания и составляет 75-85%.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки России № 4.1039.2014/К и при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-92605\_КО\_а.

# Литература

[1]. K. Ghosh, S.B. Ogale, R. Ramesh, "Transition-element doping effects in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>", *Phys. Rev. B.*, vol. 59, No 1, pp. 533-537 (1999).

[2]. L. Jia, J. Gao, W. Fang, "Influence of copper content on structural features and performance of prereduced LaMn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $0 \le x < 1$ ) catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>", *J. of Rare Earth*, vol. 28, pp. 747-751 (2010).

# Катод водородного топливного элемента с модифицированными структурой и гидрофобностью.

#### А.О. Краснова, А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26 mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

В работе изучали связь между составом катода водородного топливного элемента с протонпроводящей мембраной, пористостью и диффузионными свойствами при введении в него функциональных добавок гидрофобизатора и углеродных нанотрубок.

Исследовали электродные материалы системы Pt/C-Нафион-гидрофобизатор-УНТ. Гидрофильность материала регулировали соотношением гидрофобизатор/Нафион. Использовали: гидрофобизатор типа Ф-4Д и протонпроводящую мембрану типа

МФ4-СК производства ОАО «Пластполимер»; короткие (200-500 нм) углеродные нанотрубки (УНТ) производства ООО «Плазмас»; Е-ТЕК (40% Pt) одноименной фирмы и водноспиртовый раствор Nafion фирмы Ion Power Inc.

Образец Содержание %				Macca Pt	Пористость %	
Образец	Содержание, 70			Объемная доля		пористоств, 70
	гидроф.	УНТ	Nafion	Nafion	мг/см <sup>2</sup>	
НАНГ-20	0	0	20	0.094	0.33	70
НАНГ-21	5	0	20	0.086	0.36	68
НАНГ-22	5	0	15	0.056	0.29	71
НАНГ-25	10	0	10	0.035	0.36	82
НАНГ <b>-</b> 5	0	8	20	0.078	0.22	72
НАНГ-28	10	10	15	0.048	0.33	74

Таблица – Характеристики состава и структуры катодов МЭБ

Из таблицы видно, что уменьшение массовой доли нафиона приводит к увеличению пористости.

Кроме того (рис. 1), экспериментально наблюдается уменьшение удельной площади электрохимически активной поверхности платины при уменьшении объемной доли нафиона, что связано с неполнотой контакта платины с электролитом.









На статических полярограммах МЭБ (рис. 2) видно, что введение функциональной добавки в состав электродного материала во всех случаях (УНТ и гидрофобизатор) привело к увеличению

плотности тока. При этом максимальная плотность тока наблюдается у образца НАНГ-22, содержащего 5% гидрофобизатора и 15% нафиона.

На временных зависимостях плотности тока кз (рис. 3) для всех образцов, кроме НАНГ-25, прослеживается качественно похожая картина. Вначале наблюдается быстрое увеличение плотности тока до максимального значения с последующим ее уменьшением и стабилизацией на относительно меньшем уровне значений. Для НАНГ-25 плотность тока кз не показала уменьшения. Различия в длительности характерных участков кривых плотности тока и величинах плотности тока можно связать с устойчивостью пористого катода к избытку воды, что в свою очередь определяется его составом и структурой.





Рис. 3 – Зависимости плотности тока короткого замыкания от времени для разных катодов, 1 – НАНГ-20; 2 – НАНГ-21; 3 – НАНГ-22; 4 – НАНГ-25; 5 – НАНГ-5; 6 – НАНГ-28.

Рис. 4 – Зависимость стационарной плотности тока кз от объемной доли нафиона ( $\omega_{Nation}$ ).

Образцы НАНГ-5 и НАНГ-22 показали наибольшую устойчивость к избытку воды при уменьшении степени использования поверхности платины на 13 и 27% соответственно (рис. 1). Зависимость стационарной плотности тока кз от объемной доли нафиона (рис. 4) носит вид кривой с максимумом, что отражает противоположно направленное действие нескольких факторов: уменьшение объемной доли нафиона увеличивает гидрофобность катода и увеличивает его пористость (см. выше), при этом уменьшается активная площадь поверхности платины и увеличивается ионное сопротивление катода.

Зависимость на рис. 4 имеет линейную область и область с максимумом. В линейную область попадают 3 образца НАНГ-20, НАНГ-21, НАНГ-5. С другой стороны, из рис. 3 видно, что эти три образца имеют относительно большую разницу между максимальными и стационарными значениями јкз.

Из этого можно сделать вывод о возможном переходе катодного процесса из диффузионной области (для НАНГ-20, НАНГ-21, и НАНГ-5) в область смешанной кинетики (для НАНГ-22, НАНГ-28 и НАНГ-25). Кроме того на потери плотности тока оказывает увеличение ионного сопротивления катода при уменьшении объемной доли нафиона.

**Выводы:** 1. Содержание нафиона в составе электрода влияет на его пористость, при уменьшении доли нафиона с 20 до 10% пористость увеличилась с 70 до 82%

2. Объемная доля нафиона в электроде влияет на величину электрохимически активной площади поверхности Pt, при уменьшении объемной доли нафиона от 0.094 до 0.035 удельная площадь электрохимически активной поверхности Pt линейно уменьшается.

3. Комбинирование гидрофобизатора и УНТ в качестве функциональных добавок эффективно для повышения устойчивости катода к избытку воды.

4. С практической точки зрения, полученные результаты важны для разработки катода водородного топливного элемента с управляемыми характеристиками, устойчиво функционирующего на высоких значениях плотностей тока при эффективном использовании платины в условиях избытка воды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ: Грант Президента РФ № 14.W01.15.4517-МК; Грант Президента РФ - НШ-347.2014.2, РФФИ № 14-08-31343 мол\_а.

# Исследование кинетики ионного обмена H+/Na+ полисурьмяной кислоты.

#### <u>Л.Ю. Коваленко,</u> В.А. Бурмистров

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», 454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129 mail: LKovalenko90@mail.ru

Полисурьмяная кислота (ПСК) имеет структуру типа пирохлора, может быть использована в качестве протон-проводящего компонента в гибридных мембранах, наряду с другими гетерополикислотами [1]. Однако в литературе не в полной мере освещены вопросы кинетики замещения ионов в ПСК.

В связи с этим целью работы было исследование кинетики ионного обмена H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> ПСК и расчёт коэффициента диффузии.

В качестве объекта исследования была взята ПСК состава Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3,2H<sub>2</sub>O (воздушносухой образец), представляющая собой однородный белый порошок. Полученный образец ПСК тщательно перетирали в фарфоровой ступке и затем просеивали через сита с ячейками  $0,1\cdot10^{-3}$  м и  $0,2\cdot10^{-3}$  м. Получили фракцию ПСК со средним размером частиц  $0,15\cdot10^{-3}$  м. Ионный обмен проводили по способу, описанному в [2]. К суспензии ПСК одинаковыми порциями приливали 0,5 моль/л раствор NaOH и фиксировали изменение рН от времени. Считали, что полное замещение протонов на ионы натрия происходит при равновесных значениях pH.

Расчёт коэффициента диффузии проводили по модели Бойда [3], которая для сферических частиц имеет вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Btn^2), \qquad (1)$$

где степень завершённости процесса F рассчитывается по формуле

$$F = \frac{Q_t}{Q_e},\tag{2}$$



Кинетический коэффициент В рассчитывали по формуле

$$B = \frac{D\pi^2}{r_0^2},\tag{3}$$

D – эффективный коэффициент диффузии; t – время;  $r_0 = 7,5 \cdot 10^{-5}$  м - средний радиус частиц ПСК.

Полученные данные титрования позволили определить количество ионов натрия в растворе и твердой фазе, построить изотермы обмена и рассчитать равновесное количество сорбированного вещества Qe, которое для ионов Na<sup>+</sup> составило 4,0 мг-экв/г.

По результатам исследования кинетики ионного обмена (рис. 1.) и таблице Бойда были построены зависимости Bt = f(t).



Рис. 1. Зависимость количества сорбированных ионов Na<sup>+</sup> ПСК от времени ионного обмена



Экспериментальные значения завершённости степени процесса И ионного времени обмена хорошо описываются формулой Бойда И укладываются на прямую в координатах Bt (рис. 2). Это указывает ОТ t на внутризерновой механизм процесса замещения протонов на ионы натрия. Рассчитанный по этим данным (рис. 2) коэффициент взаимной диффузии  $H^+/Na^+$ составил  $D = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}.$ 

Таким образом, ПСК характеризуется высокой скоростью движения ионов, что обусловлено её структурными особенностями. Элементарная ячейка ПСК образована из сочленения SbO<sub>3</sub><sup>-</sup> - октаэдров, в которых имеются сквозные каналы в направлении <111>. По-видимому, взаимная диффузия

происходит путём замещения протонов на ионы натрия, которые после ионного обмена располагаются в гексагональных полостях.

#### Литература

[1] A. Filippov, E. Safronova, A. Yaroslavtsev "Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid mf-4sc membranes with silica nanoparticles", Journal of Membrane Science. — 2014. — Vol. 471. — P. 110–117, (2014)

[2] I. Stenina "Ion transfer in acid and double phosphates and molybdates of multivalent elements", Abstract of dissertation...doctor of chemical science, 48 (2013)

[3] O. Krizhanovskaya, L. Siniaeva, S. Karpov, V. Selemenev, E. Borodina, F. Roessner "Application of kinetic models for the description of fat-soluble physiologically active substances adsorption onto highly ordered inorganic siliceous materials", Journal Sorption and chromatographic processes, vol. 14, N5, 784-794, (2014)

# Диэлектрические потери и протонная проводимость полисурьмяной кислоты.

#### Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров

### ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», 454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129 mail: fedor\_yaroshenko@mail.ru

Одним из направлений при создании протонпроводящих мембран для топливных элементов является получение композитных материалов, содержащих наночастицы протонного проводника [1]. Таким протонным проводником может быть полисурьмяная кислота (ПСК) [2].

Описание транспорта протонов в ПСК оказывается достаточно сложным, так как образец, в целом, представляет собой гетерогенную систему, состоящую из протонпроводящих частиц и прослоек. При низкой температуре прослойки образуют непроводящие области вследствие замораживания адсорбированной воды. По-видимому, такой образец можно представить в виде макродиполей, заряд которых обусловлен концентрацией подвижных протонов. Смещение заряда при бесконечном времени ограничивается размерами частиц (a = 40 - 80 нм). Этот случай можно описать моделью ионно-релаксационной (миграционной) поляризацией, и статическую диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_s$  представить соотношением:

$$\varepsilon_s = \frac{n_0 q^2 l^2}{12 \varepsilon_0 \kappa T} e^{-\Delta W_n / \kappa T} , \qquad (1)$$

где  $n_0 = 8,68*10^{27}$ ед. – концентрация протонов при бесконечной температуре для ПСК, q =  $1,6*10^{-19}$  Кл – заряд протона, l = 60 нм – размер частицы,  $\varepsilon_0 = 8,85*10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая постоянная, к – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура,  $\Delta W_n$  – энергия активации образования подвижных носителей заряда.

Исследования действительной  $\varepsilon'$ И  $\varepsilon''$ диэлектрической мнимой части тангенса проницаемости И угла диэлектрических потерь tgδ провели с помощью импедансметра Elins Z - 1000P в диапазоне частот  $10^2 - 2*10^6$  Гц в интервале температур 230 – 280 К.

Зависимость  $\varepsilon'$  от частоты имеет вид спадающей кривой, характеризующейся при малых частотах большими значениями  $\varepsilon' \sim 10^3 - 10^4$  (рис.1).

Диаграмма Коула-Коула представляет собой полуокружность (рис.2), центр которой лежит на оси абсцисс. Для низких частот наблюдается отклонение значений от указанной зависимости, что свидетельствует о наличии сквозной проводимости. Экстраполяцией



Рис.1 Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от





полуокружности на нулевую частоту (рис.2) были определены статические значения диэлектрической проницаемости, и по зависимости  $\ln \varepsilon_s T - 1/T$  рассчитана энергия активации, которая составила  $\Delta W_n = 4$  Ккал/моль. Согласно (1), энергия активации  $\Delta W_n$ 

может быть отнесена к образованию подвижных носителей заряда. Подставляя В (1)значения концентрации протонов n<sub>0</sub> и энергии активации  $\Delta W_n$  при размерах частиц 60 нм, были рассчитаны значения  $\varepsilon_s^p$ для различных температур, которые удовлетворительно совпадают co значениями ε. полученными экспериментально (табл.).

Мнимая часть диэлектрической проницаемости є" и тангенс угла диэлектрических потерь tgб (рис.3) имеют максимумы, которые Таблица.

Равновесная концентрация протонов n, экспериментальные  $\varepsilon_s$  и расчетные значения  $\varepsilon_s^p$  статической диэлектрической проницаемости

№п/п	Т, К	N, ед.	ε <sub>s</sub>	$\epsilon_s^{p}$	
1	230	$2,74*10^{25}$	2000	2372	
2	240	$3,47*10^{25}$	2700	3022	
3	250	$4,31*10^{25}$	4100	3769	
4	260	$5,28*10^{25}$	4600	4617	
5	270	$6,36*10^{25}$	5300	5564	
6	280	$7,57*10^{25}$	7000	6608	

смещаются в область больших частот при увеличении температуры.

Это свидетельствует о протекании релаксационных процессов в образце ПСК. По значениям частот максимумов  $tg\delta_{max}$  для различных температур были построены

зависимости  $\ln \dot{\omega}_{max} - 1/T$  и определена энергия активации проводимости, которая составила  $\Delta E_{\sigma} = 12$ Ккал/моль. Полученные значения энергии активации позволили рассчитать энергию активации подвижности протонов, которая равна

 $\Delta U_{\mu} = \Delta E_{\sigma}$ -  $\Delta W_n = 8 K \kappa a \pi / M o n b u совпадает с таковой по данным ЯМР спектроскопии [3].$ 

Таким образом, в работе показано, что в образце ПСК наблюдаются релаксационные процессы, связанные с транспортом протонов в пределах размера частиц. Полученные значения



Рис. 3 Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты

энергии активации можно отнести к  $\Delta W_n$  образованию носителей заряда,  $\Delta U_\mu$  подвижности протонов и  $\Delta E_{\sigma}$  проводимости.

#### Литература

[1] А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов "Наноматериалы для низкотемпературных топливных элементов", Успехи химии. Т. 81, №3 С. 191-220 (2012).

[2] R. Alvarez, F. Guerrero, "Study of the humidity effect in the electrical response of the KsbMoO<sub>6</sub> ionic conductive ceramic at low temperature", Materials Sci. Eng. Vol. 90. N3, pp. 291-295 (2002).

[3] В.А. Бурмистров, В.М. Чернов, Р.И. Валеев "Перенос протонов в гидрате пентаоксида сурьмы", Неорганические материалы. Т. 34, № 5. С. 1 – 4 (1998).

# Разработка протонпроводящяго нанокомпозита на основе полисульфона для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов.

# А.Г. Иванова, <u>О.А. Загребельный</u>, Д.С. Топильский, О.А. Шилова, И.Ю. Кручинина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова Российской академии наук, Россия, 199034, г. Санкт-Петербург наб. Макарова д.2, 322-60-14 zagrebelnyy.oa@iscras.ru

Развитие альтернативных источников энергии, к которым относятся топливные элементы (ТЭ), напрямую зависит от разработки нового электролитного материала, сочетающего в себе комплекс эксплуатационных показателей: высокая протонная проводимость, механическая прочность, термоустойчивость, инертность к окислителям, износостойкость. низкая стоимость. Как известно. широко применяемые в низкотемпературных твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ) перфторированные сульфокислотные мембраны типа НАФИОН, несмотря на целый ряд достоинств: высокая проводимость от 10<sup>-3</sup> См/см, химическая устойчивость, стабильность электрофизических характеристик, имеют определенные недостатки. Это ограниченный рабочий интервал температур – до 90°С, необходимость поддержания высокой влажности для обеспечения хороших транспортных свойств, набухание при избытке влаги, а также высокая стоимость массового производства. Одним из альтернативных типов мембран для ТПТЭ являются мембраны на основе ароматического полимера, нанокомпозитные полисульфона. Полисульфон относится к термопластичным полимерам с высокой стойкостью к воздействию высокой температуры (при 150°С изменятся в объеме, при 180°С происходит стеклование), гидролизу, химическому воздействию и пару, отличается механической устойчивостью [1]. В связи с этим, в последнее время наблюдается исследовательский интерес к разработке нанокомпозитных материалов на основе полисульфона [2-4].

исследования является – разработка протонпроводящей Целью настоящего нанокомпозитной мембраны на основе полисульфона с температурным диапазоном от 10 до 200 °С. В результате, золь-гель методом были получены гидрофильные кремнеземные композиты с различным содержанием фосфорной кислоты и ее производных [5]. Полученные композиты в дальнейшем обрабатывались ионными жидкостями для увеличения проникновения ИХ в гидрофобную матрицу полисульфона, а затем проводилась ультразвуковая гомогенизация смеси. Протонная проводимость полученных нанокопозитных мембран была в пределе 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-2</sup> См/см. Температурная устойчивость мембран изменялась с увеличением процентного содержания кремнеземного компонента (5-15%) в полимерной матрице от 130 до 170 °C, что соответствует литературным данным. В дальнейшем, планируется с целью стабилизации электрофизических, термических свойств кремнеземный композит вводить в матрицу сульфированного полисульфона.

Работа выполняется при финансовой поддержке Программы Отделения химии и наук о материалах РАН №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов», проект: «Разработка новых керамических и полимерных материалов для компонентной базы современных источников тока и энергонакопительных устройств».

[1]. http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3573.html

[2]. http://viam.ru/public/files/2009/2009-205415.pdf

[3]. http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-013-7162-7#page-1

[4]. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911017459

[5]. Пат № 2505481 РФ. Способ получения силикофосфатного протонпроводящего материала, преимущественно для мембран топливных элементов (варианты) / О.А. Шилова, И.Н. Цветкова / заявл. 28.04.2011; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. – 11 с.

# Методика определения микроколичеств переходного металла и диоксида кремния на поверхности кремния с помощью сенсоров на основе перфторированных мембран.

### С.Е. Никитин, О.И. Коньков, А.В. Бобыль, Е.И Теруков, С.В. Тимофеев<sup>1</sup>, И.Н. Трапезникова

Физико-технический институт им. А.И. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург <sup>1</sup> ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург тел. (812) 2927973; e-mail: <u>nikitin@mail.ioffe.ru</u>

Пленки переходных металлов и SiO<sub>2</sub> широко используются в микроэлектронике в качестве соединений и изолирующих слоев. Перспективно использование переходных металлов и их оксидов в качестве катализаторов. Каталитические слои часто формируются на развитой поверхности кремния. [1,2]. В связи этим существует необходимость определения микроколичеств SiO<sub>2</sub> и переходных металлов на сложной поверхности кремния. Известные способы измерения микроколичеств переходных металлов и SiO<sub>2</sub> основаны на методиках интерферометрии, электронной микроскопии и непригодны профилометрии. Эти методики на поверхностях обладающих неупорядоченной поверхностью. Альтернативой этим способам может быть методика, основанная на том, что кремний, не растворим в плавиковой кислоте, а некоторые переходных металлы и оксиды растворяются во фтористоводородной кислоте. Методика основана на растворении оксида или переходного металла на поверхности кремния в растворе HF с последующим анализом в потенциометрической ячейке на основе перфторированных мембран. Например, растворение SiO<sub>2</sub> и Ті происходит по реакциям:  $SiO_2 + 6 HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O(1) \ \mu Ti + 6 HF = H_2[TiF_6] + 2H_2(2)$ . По изменению концентрации ионов F и H<sup>+</sup>, можно оценивать количество участвующего в этой реакции SiO<sub>2</sub> или Ti. Обычно концентрации ионов H<sup>+</sup> и F<sup>-</sup> измеряются с помощью стеклянных электродов и электродов на основе LaF<sub>3</sub>. Электроды на основе LaF<sub>3</sub> работоспособны при pH > 4.5. а стеклянные электролы невозможно использовать в растворах HF. Следовательно, необходим сенсор ионов Н<sup>+</sup> устойчивый к воздействию НF. Измерение концентрации ионов  $H^+$ , а, следовательно, количества растворенного SiO<sub>2</sub> или Ti в двухкамерных ячейках. где использовались мембранно-электродные произволилось блоки (МЭБ) на основе мембран МФ-4СК, обладающих высокой протонной проводимостью [3]. Если в такую ячейку поместить водные растворы с разной концентрацией ионов H<sup>+</sup> (C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>) на электродах ячейки возникает ЭДС. Ячейка представляла собой две фторопластовые камеры между которыми герметично зажат МЭБ. Напряжение снималось с электродов МЭБ. [5, 6]. В экспериментах использовались разбавленные растворы HF (C<sub>HF</sub> = 2,25 · 10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>). Этот раствор использовался в качестве раствора сравнения (PC). При соотношении концентраций C<sub>2</sub>/C<sub>1</sub> ≤ 5 значение ЭДС согласуется с расчетом по формуле Нернста. В результате реакций (1), (2) изменяется концентрация ионов H<sup>+</sup>, и можно построить зависимость ЭДС от количества SiO<sub>2</sub> или Ti. Для приготовления образцов, с известными микроколичествами SiO<sub>2</sub> использовались окисленные пластины кремния, со слоем SiO<sub>2</sub> толщиной ≈ 350 nm. Из пластины вырезались образцы с площадью от 0,08 до 1,3  $\text{cm}^2$ . Количество молей SiO<sub>2</sub>

(*N*), подсчитывается по формуле  $N = 2 \cdot \frac{S \cdot d \cdot \rho}{M}$ ; *M* - мольная масса SiO<sub>2</sub>. Эти образцы

обрабатывались в PC до полного растворения SiO<sub>2</sub>. Зависимости ЭДС от времени имели два участка- участок нарастания ЭДС, и участок, на котором ЭДС не зависит от времени. На первом участке происходит растворение SiO<sub>2</sub> или титана. На втором участке ЭДС стационарна, т.к. реакции (1) и (2) завершены. Определялось время  $t_0$  перехода ко второму участку. Времена  $t_0$  составляли 35-40 часов для SiO<sub>2</sub> и 1 час для титана. Образцами с известными количествами Ті были пластины кремния, на которые осаждался слой Ті

толщиной  $\approx 300$  нм. Из пластин вырезались образцы с площадью от 0,08 до 1,3 сm<sup>2</sup>. Эти образцы также обрабатывались в PC до полного растворения Ti. Количество молей титана N,

содержащегося в этих образцах подсчитывается по формуле  $N = \frac{S \cdot d \cdot \rho}{A} - ; A$  - атомная

масса Ті; d-толщина пленки; р - плотность титана.

Полученные растворы помещались в потенциометрическую ячейку, и строились калибровочные зависимости. Зависимость ЭДС от количества растворенного SiO<sub>2</sub> показана на рис.1. С помощью методики возможно измерение SiO<sub>2</sub>, на поверхности кремния в количестве не менее  $1 \cdot 10^{-6}$  моля. Зависимость ЭДС от количества растворенного Ti показана на рис.2. Исследуемый образец представлял собой пластину кремния с развитой поверхностью, на которую был осажден титан. По измерениям с помощью SEM размер шероховатостей поверхности кремния находился в интервале от 50 до 600 нм. По калибровочной кривой определялось количество титана на развитой поверхности кремния. Таким образом, с помощью предлагаемой методики определяется количество титана на поверхности кремния  $5 \cdot 10^{-7}$  моля.



Рис.1. Зависимость ЭДС от количества растворенного SiO<sub>2</sub>.

Рис.2. Зависимость ЭДС от количества растворенного Ті; [O] – значения ЭДС, полученные при растворении точно известных микроколичеств Ті; [—] - градуировочная кривая; • - определение количества Ті на развитой поверхности кремния.

<u>Литература</u>

[1] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. // М.: Мир, 1986

[2] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wutskamp and ect.// J. of Angewandte Chemie Int.

Ed. 4641 p.7770-7774 (2007).

[3] Е.В.Астрова, А.А.Томасов, Д.Н.Горячев, Н.К.Зеленина, Е.Е.Терукова // ПЖТФ, 2010, т.

36, в. 10, С. 1-9.

[4] Иванчёв С.С., Мякин С.В. // Успехи химии 2010 т.79, №2, С. 117-134.

[5] Никитин С.Е., Теруков Е.И., Тимофеев С.В., Манабаев Н.К., // ЖТФ, 2012, т. 82, в. 6, С. 132-134.

[6] С.Е.Никитин, Е.И.Теруков, О.И.Коньков, А.В.Бобыль, С.В.Тимофеев.//ЖТФ, 2013,

т.83. в.5, С.147-150.

### ЯМР исследование дигидрата боргидрида натрия.

<u>И.В. Архангельский<sup>1</sup></u>, В.П. Тарасов<sup>2</sup>, О.В. Кравченко<sup>3</sup>, М.В. Соловьев<sup>3</sup>, Б.М. Булычев<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1

<sup>2</sup>ИОНХ РАН, 19991, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский просп., 31

1 ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Семенова,

*d.1* 

Известно /1/, что из водных растворов с концентрацией от 21.8 до 45.2 мас. % NaBH4, в температурном интервале от – 37.5 до 36.4°С кристаллизуется дигидрат. Выше 36.4°С в равновесии с насыщенным раствором боргидрида натрия находится безводный NaBH4. Нонвариантная точка (36.4°С; 45.2 мас.% NaBH4) соответствует перетектической реакции

 $NaBH4 \cdot 2H2O \leftrightarrow NaBH4 + pactbop$ 

(1)

Результаты ДСК эксперимента показали, что на термоаналитических кривых наблюдается эндотермический эффект при ~ 37.5°C с энтальпией ~ 21.2 КДж/моль. Этот эффект отвечает перетектической реакции (1). Следовательно, при этой температуре появляется жидкая фаза, что, вероятно, позволит получить спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах <sup>11</sup>В и <sup>1</sup>Н. В спектрах на ядрах <sup>11</sup>В можно выделить две области при -18 м.д. и при -61 м.д. эта область характеризует атомы в борогидридном анионе. Область при -18 м.д. обусловлена присутствием метаборат аниона в исследованном образце. При съемке этих спектров использовалась борная кислота в качестве эталона. Повышение температуры образца приводит к уменьшению ширины линий и при 312К (37.5°С) происходит расщепление линии на 4 компоненты (образование квадруплета), что характерно для спектров боргидрида в растворах. Таким образом, проводя эксперимент при температуре выше температуры начала перетектической реакции можно регистрировать спектры растворов. В ПМР спектрах, так же наблюдаются две группы полос с максимумами при 5 м.д., что характерно для протонов воды и 1 м.д. – протоны борогидрид аниона. В спектрах ПМР с повышением температуры от 298К (25°С) до 312К (37.5°С) наблюдается заметное сужение линий и их расщепление, что обусловлено увеличением подвижности за счет перехода вещества в жидкую фазу.

Присутствие в образце метабората натрия приводит к тому, что после протекания перетектической реакции начинается процесс гидролиза борогидрида по реакции

NaBH4 + 2H2O = NaBO2 + 4H2

По-видимому, метаборат катализирует этот процесс. Выделение водорода согласно реакции (2) приводит к вспениванию жидкого образца и размазыванию его по объему ампулы. Следовательно, необходимо очищать образцы от возможных примесей.

1. Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин, Борогидрид натрия, свойства и применение, Москва, «Наука», 1985.

(2)

# Сравнение эффективности объемного и микроканального реакторов при низкотемпературной воднопаровой конверсии этанола.

# В.В. Гринько, В.С. Бежок, Н.В. Лапин

# ИПТМ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна, д.6 mail: grinko@iptm.ru

Перспективным источником водорода для питания топливных элементов, в том числе на протонопроводящих мембранах, является этанол из-за низкой себестоимости, не токсичности, сравнительно невысокой температуры каталитической конверсии. При этом богатая водородом газовая смесь может непосредственно вырабатываться в устройствах (топливный процессор), интегрированных непосредственно с топливным элементом. Микроканальные реакторы (МКР) имеют существенные преимущества перед объемными реакторами: высокую удельную производительность; низкое гидродинамическое сопротивление.

Для поиска оптимальных условий паровой конверсии водно-спиртовой смеси с целью получения водорода в микроканальном реакторе проведены эксперименты для различных составов смеси ((1:2), (1:5), (1:13) мол отношение (спирт/вода), скоростях подачи смеси (0,009 - 0,071 мл/мин) в интервале температурах 250-450 <sup>о</sup>С. В данной работе использовали катализатор (Ni/ZnO), который ранее исследовали в объемном реакторе. Поэтому, представляется интересным сравнить результаты и найти оптимальные условия для нашего микроканального реактора.

МКР представляет собой набор пластин (3 шт.) из нержавеющей стали размером 30x30 мм с 28 каналами (0,5x0,5 мм), на стенках которых нанесен катализатор Ni/ZnO. Пластины, предварительно обезжиренные, подвергались травлению в различных химических травителях, в аргоновой плазме и затем на них напыляли пленки (20 нм) никеля и алюминия. Восстановление проводили непосредственно в МКР в токе водорода (10 мл/мин) при температуре 400  $^{0}$ C в течение 4 часов. С помощью оптического микроскопа оценили толщину слоя катализатора на стенках микроканала – 15 - 30 мкм. Вес катализатора (на трех пластинах) составляет 0,045 г. В отличие от этого, в объемном реакторе загрузка катализатора составляла 0,4 г. При этом, при нескольких часах работы этого реактора наблюдается снижение эффективности, возрастание гидродинамического сопротивления, коксование на поверхности катализатора. В микроканальном реакторе же наблюдается стабильность работы в течение года. При этом, кажущаяся константа скорости реакции на порядок выше, поскольку объемы выделяющихся газов примерно одинаковы, а количество катализатора на порядок меньше.

Анализ газовой смеси проводили на хроматографе «Цвет-500М» на детекторе – катарометре (на фазах - молекулярные сита, полисорб, активированный уголь). Определено мольное содержание и соотношение основных компонентов (этанол, вода, альдегид, водород, метан, CO, CO<sub>2</sub>) в интервале температур 200-450 <sup>0</sup>C.

Отмечено заметное изменение соотношения водород/метан – до 18 раз для смеси состава (1:13), в отличие от 2,7 для смеси (1:2). Максимальное содержание моноокиси углерода при разных режимах наблюдается при температуре  $300 \, ^{0}$ С и при температуре  $400^{0}$ С ее концентрация заметно снижается, особенно заметное для смеси состава близкого к биоэтанолу (1:13). Такое снижение остаточного содержание моноокиси до уровня, требуемого при питании топливных элементов на основе протонпроводящих мембран позволяет считать данный катализатор и (МКР) перспективными для получения водорода и использования в портативных топливных элементах.

### Термогидролиз боргидрида натрия при повышенном давлении.

### М.В. Цветков, О.В.Кравченко, М.В.Соловьев, Ю.А.Добровольский

ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Академика Семенова, д.1 mail: tsvetkov@icp.ac.ru

Боргидрид натрия представляет собой привлекательный материал для хранения водорода, содержание которого в нем составляет 10.8%. При этом боргидрид натрия является устойчивым при хранении в сухой атмосфере в широком интервале температур.

Удобной реакцией получения водорода из боргидрида натрия является реакция с водой, протекающей по уравнению:

 $NaBH_4+(2+x)H_2O \rightarrow NaBO_2 \cdot xH_2O + 4H_2 + тепло$ 

Из литературы известно, что при температурах реакции ниже 378К и избытке воды при каталитическом гидролизе образуются гидраты состава  $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ , соответственно удельный выход водорода составляет 7.28% и 5.48% [1]. Максимальный выход водорода (9%) был достигнут при повышении давления до 5 MPA, при котором осуществлялся гидролиз, и использовании значительного количества катализатора Pt-LiCoO<sub>2</sub> (16.67%) при комнатной температуре [2]. Повышение температуры не всегда увеличивает выход водорода из боргидрида натрия [3].

Целью настоящей работы явилось увеличение выхода водорода при термогидролизе боргидрида натрия. Для этого был исследован термолиз смесей дигидрата боргидрида натрия или боргидрида натрия с водой при температурах 150 и 200 °C в замкнутом объеме. При этом путем выбора навески смеси конечное давление в автоклаве достигало 10 МПа. Воду добавляли в количестве от 2 до 3 молей на 1 моль боргидрида натрия. Реактор выдерживали в термостате при температуре 423К в течение 2 часов. Давление в реакторе создавалось за счет выделения водорода. Количество водорода измеряли объемным методом после окончания термогидролиза и охлаждения продуктов реакции.

Было найдено, что выход водорода мало зависит от температуры проведения процесса, добавление катализатора в условиях проведения термогидролиза также не влияло на выход водорода. Однако выход увеличивался при повышении конечного давления в автоклаве или использования смесей боргидрида натрия с водой в соотношении до 1:3. Лучшее значение выхода составило 10.3% и степени конверсии боргидрида натрия близкой к 100%. Обсуждается механизм термогидролиза при повышенном давлении.

### Литература

[1] J. Andrieux, L. Laversenne, O. Krol, R. Chiriac, Z. Bouajila, R. Tenu, J.J. Counioux, C. Goutaudier «Revision of the NaBO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O phase diagram for optimized yield in the H<sub>2</sub> generation through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis», *International journal of hydrogen energy*, vol.37, iss. 7, 5798-5810, (2012).

[2] Y. Kojima, Y. Kawai, H. Nakanishi, S. Matsumoto «Compressed hydrogen generation using chemical hydride», *Journal of Power Sources*, vol. 135, 36-41, (2004).

[3] L. Hong, M. Christopher, A. Beaird, M. Matthews «Vapor phase batch hydrolysis of NaBH4 at elevated temperature and pressure», vol. 36, 6472-6477, (2011).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 15-03-07750).