

Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук

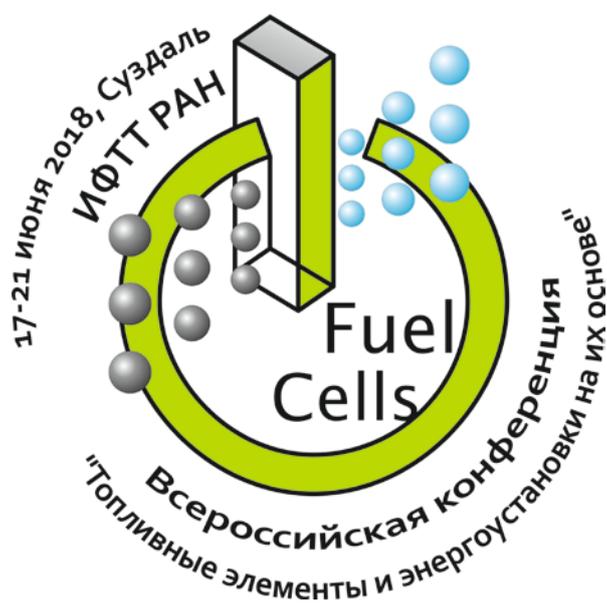
Российский фонд фундаментальных исследований

РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД

Программа и труды

Пятой Всероссийской конференции с международным
участием

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ



17 - 21 июня 2018 г.

Суздаль



ПРОГРАММА

<u>17 июня 2018 года, воскресенье</u>	
16⁰⁰ – 19³⁰	<i>Регистрация и поселение участников Конференции</i>
19³⁰ – 21⁰⁰	<i>Welcome Reception</i>

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» <u>18 июня 2018 года, понедельник</u>	
8⁰⁰ – 9³⁰	<i>Регистрация участников Конференции</i>
<p>Мо-01 9³⁰ – 10⁰⁵ 30+5</p>	<p><u>Андрей Борисович Ярославцев</u> <i>¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31 ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) Московская область, г. Черноголовка, пр-т. Академика Семенова, д. 1</i></p> <p>Перспективы развития мембранных материалов для низкотемпературных топливных элементов</p>
<p>Мо-02 10⁰⁵ – 10⁴⁰ 30+5</p>	<p><u>Владимир Николаевич Фатеев</u> <i>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1</i></p> <p>Получение водорода электролизом воды</p>
<p>Мо-03 10⁴⁰ – 11¹⁵ 30+5</p>	<p><u>Владимир Ефимович Гутерман</u> <i>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», химический факультет г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7</i></p> <p>Новые платиносодержащие катализаторы для топливных элементов с полимерной мембраной</p>
11¹⁵ – 11³⁵	<i>КОФЕ-БРЕЙК</i>

<p>Mo-04 11³⁵ – 12¹⁰ 30+5</p>	<p><u>Сергей Яковлевич Истомин</u> <i>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), химический факультет г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3</i></p> <p>Новые электродные материалы для твердооксидных топливных элементов</p>
<p>Mo-05 12¹⁰ – 12³⁵ 20+5</p>	<p><u>Dmitri Bessarabov</u> <i>HySA Infrastructure Center at NWU North-West University, Private Bag X6001, South Africa</i></p> <p>Current trends in PEMWE development</p>
<p>Mo-06 12³⁵ – 13⁰⁰ 20+5</p>	<p><u>Юрий Николаевич Корженков</u> <i>Ener Blue SA Via Livio 12, 6830 Chiasso, Switzerland</i></p> <p>Современные водородные энергетические системы</p>
<p>13⁰⁰ – 14⁰⁰</p>	<p>ОБЕД</p>
<p>Mo-07 14⁰⁰ – 14²⁵ 20+5</p>	<p><u>Александр Юрьевич Гришин</u> <i>AVL List GmbH Австрия, г. Грац, Hans-List-Platz 1, 8020</i></p> <p>Перспективы и применение энергоустановок на топливных элементах компанией AVL</p>
<p>Mo-08 14²⁵ – 14⁴⁵ 17+3</p>	<p><u>Алексей Викторович Никонов</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106</i></p> <p>Классификация твердооксидных топливных элементов</p>
<p>Mo-09 14⁴⁵ – 15⁰⁵ 17+3</p>	<p><u>Наталья Владимировна Деменева</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</i></p> <p>Сравнительные исследования ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве токовых коллекторов ТОТЭ</p>

<p>Мо-10 15⁰⁵ – 15²⁵ 17+3</p>	<p><u>Евгений Андреевич Астафьев</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)</i> <i>Московская область, г. Черноголовка, пр-т. Академика Семенова, д. 1</i></p> <p>Измерение и моделирование электрохимических шумов водородно-воздушного топливного элемента</p>
<p>15²⁵ – 15⁴⁵</p>	<p><i>КОФЕ-БРЕЙК</i></p>
<p>Мо-11 15⁴⁵ – 16⁰⁵ 17+3</p>	<p><u>Ольга Юрьевна Задорожная</u> <i>АО «НЭВЗ-Керамикс»</i> <i>г. Новосибирск, Красный пр., д. 220, корп. 1</i></p> <p>Особенности технологии изготовления трехслойных керамических пластин твердого электролита размером 100x100 мм толщиной менее 150 мкм из порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ отечественного производства</p>
<p>Мо-12 16⁰⁵ – 16²⁵ 17+3</p>	<p><u>Андрей Сергеевич Коротков</u> <i>Филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии», ФГУП «Крыловский государственный научный центр»</i> <i>г. Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6</i></p> <p>Опыт создания отечественного увлажнителя воздуха для батарей твердополимерных топливных элементов киловаттного класса</p>
<p>Мо-13 16²⁵ – 16⁴⁵ 17+3</p>	<p><u>Остап Геннадьевич Лосев</u> <i>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"</i> <i>г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1</i></p> <p>Применение топливных элементов в гибридных энергоустановках в удалённых регионах</p>
<p>17⁰⁰ – 19⁰⁰</p>	<p><i>СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ</i></p>

<p>КРУГЛЫЙ СТОЛ «ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ВЫЗОВЫ РЫНКОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ» <u>19 июня 2018 года, вторник</u></p>	
<p>Tue-01 9⁰⁰ – 9³⁵ 30+5</p>	<p><u>Алексей Михайлович Кашин</u> <i>Группа компаний "ИнЭнерджи"</i> <i>г. Москва, 2й Котляковский пер., д. 18</i></p> <p>Новые и мобильные источники энергии для рынков будущего</p>

<p>Tue-02 9³⁵ – 10⁰⁰ 20+5</p>	<p><u>Юрий Владимирович Васильев</u> <i>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» (МФТИ), Институт арктических технологий</i> <i>Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9</i></p> <p>Развитие автономной энергетики в рамках Арктической программы</p>
<p>Tue-03 10⁰⁰ – 10²⁵ 20+5</p>	<p><u>Фарид Араикович Шайхатдинов</u> <i>ПАО «КАМАЗ»</i> <i>Республика Татарстан, г. Набережные Челны, Автозаводский пр-кт, д. 2</i></p> <p>Выбор вида топливного элемента для мобильной аппликации с целью применения в продукции ПАО «КАМАЗ»</p>
<p>Tue-04 10²⁵ – 10⁵⁰ 20+5</p>	<p><u>Виктор Савельевич Захарченко</u> <i>Государственный научный центр ФГУП «ЦИАМ имени П.И. Баранова»</i> <i>г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2</i></p> <p>Формирование требований гибридной (электрической) силовой установки на основе топливных элементов для летательных аппаратов различного назначения</p>
<p>10⁵⁰ – 11¹⁰</p>	<p>КОФЕ-БРЕЙК</p>
<p>Tue-05 11¹⁰ – 11⁴⁰ 25+5</p>	<p><u>Юрий Анатольевич Добровольский</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)</i> <i>Московская область, г. Черноголовка, пр-т. Академика Семенова, д. 1</i></p> <p>Энергоустановки на основе топливных элементов для транспорта</p>
<p>Tue-06 11⁴⁰ – 12¹⁰ 25+5</p>	<p><u>Максим Васильевич Ананьев</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)</i> <i>г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20</i></p> <p>Исследование и разработка твердооксидных и протонно-керамических электрохимических устройств в ИВТЭ УрО РАН</p>
<p>Tue-07 12¹⁰ – 12⁴⁰ 25+5</p>	<p><u>Сергей Иванович Бредихин</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)</i> <i>Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</i></p> <p>Исследования и разработки батарей твердооксидных топливных элементов в ИФТТ РАН</p>

<p>Tue-08 12⁴⁰ – 12⁵⁵ 12+3</p>	<p><u>Денис Владимирович Шачиков</u> ЧТУП "ИлПа-Тех" Республика Беларусь, 220089, г. Минск, ул. Уманская, д. 54</p> <p>Оборудование Bio-Logic для изучения химических источников тока и топливных элементов</p>
<p>13⁰⁰ – 14⁰⁰</p>	<p>ОБЕД</p>
<p>Tue-09 14⁰⁰ – 14³⁰ 25+5</p>	<p><u>Игорь Казимирович Ландграф</u> Филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии», ФГУП «Крыловский государственный научный центр» г. Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6</p> <p>Результаты совершенствования ключевых технологий энергоустановок на твердополимерных и твердооксидных топливных элементах</p>
<p>Tue-10 14³⁰ – 14⁵⁰ 17+3</p>	<p><u>Сергей Анатольевич Живулько</u> Филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии», ФГУП «Крыловский государственный научный центр» г. Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6</p> <p>Опыт практической реализации технологии конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции</p>
<p>Tue-11 14⁵⁰ – 15¹⁵ 20+5</p>	<p><u>Лев Николаевич Хробостов</u> ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ" Саров, пр. Музрукова, 10</p> <p>Энергоустановки на основе ТОТЭ в изолированных безуглеродных системах энергоснабжения</p>
<p>15²⁰ – 18³⁰</p>	<p>ДИСКУССИЯ: ВЫЗОВЫ РЫНКОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ</p>
<p>19⁰⁰ – 21³⁰</p>	<p>Банкет</p>

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»
20 июня 2018 года, среда**

<p>Wed-01 9⁰⁰ – 9³⁵ 30+5</p>	<p><u>Димитрий Игоревич Бронин</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20</p> <p>Деградационные процессы в твердооксидных топливных элементах</p>
<p>Wed-02 9³⁵ – 9⁵⁵ 17+3</p>	<p><u>Елена Евгеньевна Ломонова</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН) г. Москва, ул. Вавилова, д. 38</p> <p>Твердые электролиты ZrO_2-SrO_3, стабилизированные Yb_2O_3 или Y_2O_3</p>
<p>Wed-03 9⁵⁵ – 10¹⁵ 17+3</p>	<p><u>Павел Валерьевич Снытников</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5</p> <p>Глубокая очистка реформата от СО для питания ПОМТЭ</p>
<p>Wed-04 10¹⁵ – 10³⁵ 17+3</p>	<p><u>Туяна Баировна Шойнхорова</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5</p> <p>Каталитическая конверсия дизельного топлива в синтез-газ для питания твердооксидных топливных элементов</p>
<p>Wed-05 10³⁵ – 10⁵⁵ 17+3</p>	<p><u>Дмитрий Геннадьевич Кондратьев</u> ООО «НПО «Центротех» Свердловская область, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, д. 2</p> <p>Генератор водорода на основе щелочного электролизного элемента с динамической подачей воды</p>
<p>10⁵⁵ – 11¹⁵</p>	<p align="center">КОФЕ-БРЕЙК</p>

<p>Wed-06 11¹⁵ – 11⁴⁰ 20+5</p>	<p><u>Владимир Николаевич Фатеев</u> Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1 Разработка и исследование мембранно-электродного блока твердополимерного топливного элемента со стабилизированным водным балансом</p>
<p>Wed-07 11⁴⁰ – 12⁰⁰ 17+3</p>	<p><u>Сергей Александрович Григорьев</u> Национальный исследовательский университет "МЭИ" г. Москва, Красноказарменная улица, д. 14 Электрохимическая конверсия водных растворов этанола в электролизере на основе протонно-обменной мембраны</p>
<p>Wed-08 12⁰⁰ – 12²⁰ 17+3</p>	<p><u>Марина Сергеевна Лобанова</u> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ) г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9 Композиты на основе аквиона (Aquivion), содержащие фуллерены и углеродные нанотрубки</p>
<p>Wed-09 12²⁰ – 12⁴⁰ 17+3</p>	<p><u>Артем Игоревич Михалев</u> ¹Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1 ²Институт прикладной механики Российской академии наук г. Москва, Ленинградский проспект д. 7 ³Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 5625 Renmin Street, Changchun 130022, PR China Platinum-based electrocatalysts synthesized by magnetron sputtering</p>
<p>Wed-10 12⁴⁰ – 13⁰⁰ 17+3</p>	<p><u>Николай Викторович Лысков</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) Московская область, г. Черноголовка, пр-т. Академика Семенова, д. 1 Катодные материалы ТОТЭ на основе купрата празеодима</p>
<p>13⁰⁰ – 14⁰⁰</p>	<p>ОБЕД</p>
<p>Wed-11 14⁰⁰ – 14²⁰ 17+3</p>	<p><u>Дмитрий Александрович Лялин</u> ЗАО «ЭКОН» Калужская область, г. Обнинск, ул. Лесная, д. 9 Результаты испытаний демонстрационного образца генератора кислорода на основе высокотемпературных электрохимических устройств</p>

<p>Wed-12 14²⁰ – 14⁴⁰ 17+3</p>	<p><u>Юрий Сергеевич Федотов</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)</i> <i>Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</i></p> <p>Развитие одномерной численной модели батареи ТОТЭ</p>
<p>Wed-13 14⁴⁰ – 15⁰⁰ 17+3</p>	<p><u>Николай Федорович Вершинин</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)</i> <i>Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</i></p> <p>Архитектура электрохимического генератора мощностью 5 кВт на базе батарей ТОТЭ</p>
<p>Wed-14 15⁰⁰ – 15²⁰ 17+3</p>	<p><u>Сергей Иванович Сомов</u> <i>Группа компаний "ИнЭнерджи"</i> <i>г. Москва, 2й Котляковский пер., д. 18</i></p> <p>Электрохимические генераторы на ТОТЭ с высоким коэффициентом использования топлива</p>
<p>15³⁰ – 19⁰⁰</p>	<p>ЭККУРСИЯ</p>

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»
21 июня 2018 года, четверг**

<p>Thu-01 9⁰⁰ – 9³⁵ 30+5</p>	<p><u>Михаил Валентинович Патракеев</u> <i>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)</i> <i>г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, д. 91</i></p> <p>Получение водорода расщеплением воды на кислородных мембранах</p>
<p>Thu-02 9³⁵ – 9⁵⁵ 17+3</p>	<p><u>Александр Валерьевич Самойлов</u> ¹<i>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН)</i> <i>г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5</i> ²<i>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», Институт арктических технологий</i> <i>Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9</i></p> <p>Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов</p>

<p>Thu-03 9⁵⁵ – 10¹⁵ 17+3</p>	<p><u>Анна Михайловна Горлова</u> ¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН) г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 ²Новосибирский государственный университет (НГУ) г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1</p> <p>Исследование систем хранения и генерации водорода на основе амминборана и соединений переходных металлов</p>
<p>Thu-04 10¹⁵ – 10⁴⁰ 20+5</p>	<p><u>Дмитрий Александрович Агарков</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</p> <p>Сравнение in-situ исследований методом комбинационного рассеяния света ТОТЭ с толстой монокристаллической мембраной и тонкопленочной мембраной, нанесенной методом магнетронного напыления</p>
<p>Thu-05 10⁴⁰ – 11⁰⁰ 17+3</p>	<p><u>Илья Николаевич Бурмистров</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2</p> <p>Формирование ТОТЭ при повышенных температурах: оптимизация параметров изготовления</p>
<p>11⁰⁰ – 11²⁰</p>	<p><i>КОФЕ-БРЕЙК</i></p>
<p>Thu-06 11²⁰ – 11⁴⁰ 17+3</p>	<p><u>Петр Сергеевич Соколов</u> НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА г. Москва, ул. Богородский Вал, д. 3</p> <p>Керамика на основе стабилизированного оксида циркония сложной формы, полученная методом 3D печати</p>
<p>Thu-07 11⁴⁰ – 12⁰⁰ 17+3</p>	<p><u>Александр Сергеевич Липилин</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106</p> <p>Аддитивные технологии для формирования сложнопрофильных конструкций ТОТЭ с высокими функциональными характеристиками</p>
<p>Thu-08 12⁰⁰ – 12²⁰ 17+3</p>	<p><u>Константин Юрьевич Чесноков</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН) г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, д. 91</p> <p>Транспортные характеристики перовскитоподобных оксидов LaSr₂(Fe₁₋</p>

	$x\text{Mn}_x)_3\text{O}_{9-d}$
Thu-09 12²⁰ – 12⁴⁰ 17+3	<u>Владислав Андреевич Колотыгин</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2 Электрохимическое поведение анодов ТОТЭ на основе (Fe,Ni)O_x в метан-содержащих атмосферах
Thu-10 12⁴⁰ – 13⁰⁰ 17+3	<u>Никита Борисович Павздерин</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106 Создание многослойной керамической структуры для топливного элемента на основе катода La(Sr)Ga(Mg)O₃–La(Sr)Fe(Ga)O₃
Thu -11 13⁰⁰ – 13²⁰ 17+3	<u>Алексей Игоревич Иванов</u> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2 Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-δ} в качестве защитных подслоев среднетемпературных ТОТЭ
	ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ
13³⁰ – 14³⁰	ОБЕД

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Перспективы развития мембранных материалов для низкотемпературных топливных элементов

А.Б. Ярославцев^{1,2}

¹ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.31

²ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Семенова, д.1

Prospects for membrane materials for low temperature fuel cells

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia, 117901, Moscow, Leninskii prosp., 31*

²*Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences Academician Semenov avenue 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russian Federation*

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Развитие современных технологий неизбежно связано с ростом энергопотребления [1]. При этом процесс получения энергии из всех основных типов энергоносителей основан на их окислении. До последнего времени переходы от одного типа энергоносителя на другой были обусловлены экономическими причинами. Однако в связи с обострением экологических проблем и быстрым расходом запасов нефти и газа наиболее актуальным стал вопрос о поиске альтернативных, в первую очередь, возобновляемых источников энергии. К их числу относятся энергия солнца, ветра, приливов и некоторые другие. Однако их постоянное использование является невозможным. В связи с этим важнейшей задачей энергетики становится разработка накопителей энергии, среди которых главную роль играют топливные элементы и литий-ионные аккумуляторы [2]. Причем при длительном хранении энергии огромным преимуществом топливных элементов является отсутствие проблемы «саморазряда» при хранении водорода.

Несомненно, как низко-, так и высокотемпературные топливные элементы имеют свои области применения. Однако высокая температура работы и длительное время запуска накладывают серьезные ограничения на использование высокотемпературных источников. Поэтому на настоящее время большая часть производимых топливных элементов являются низкотемпературными и используют мембраны типа Нафион. Эти мембраны имеют высокую химическую стабильность и проводимость. Среди их основных недостатков следует отметить высокую стоимость, существенную зависимость проводимости от влажности, невозможность использования при высоких температурах. Кроме того, весьма существенным является вопрос о селективности процессов переноса. В первую очередь речь идет о понижении проницаемости мембран по отношению к питающим топливным газам (водород, кислород) или метанолу, если речь идет о прямых метанольных топливных элементах. Для улучшения в первую очередь транспортных свойств широко используется модификация с получением гибридных мембран, содержащих наночастицы допантов, среди которых преобладают неорганические. Одновременно с этим широко ведется поиск новых типов мембран с высокой проводимостью и селективностью, отличающихся более низкой стоимостью.

Существует ряд перфорированных мембран, отличающихся от Нафиона по структуре. Наибольшее внимание, пожалуй, привлекают мембраны с укороченной боковой цепью типа Аквион. Среди преимуществ таких материалов можно отметить более высокую протонную проводимость, способность хорошо сорбировать воду, что вместе с более высокой степенью кристалличности и большей температурой

стеклования, открывает перспективы использования таких материалов в топливных элементах при более высокой температуре [3]. Одним из важных достоинств таких мембран является повышенная ионная проводимость при низкой влажности [4].

Транспортные свойства ионообменных мембран определяются их структурой пор и каналов. В соответствии с моделью Гирке в мембранной матрице образуются поры, стенки которых содержат функциональные группы. Эти поры заполнены молекулами сорбированной воды вместе с противоионами, образующимися при диссоциации функциональных групп. В случае катионообменных мембран в водородной форме в порах содержатся молекулы воды и протоны, последние из которых локализованы вблизи стенок пор, формируя двойной электрический слой. Этот слой определяет проводимость мембран. Электронейтральный раствор в центре пор обуславливает проводимость по коионам и перенос неполярных молекул, определяющих кросовер топлива и окислителя через мембрану.

Модификация гомогенных мембран типа Нафион наночастицами неорганических допантов позволяет в ряде случаев повысить их проводимость и селективность транспортных процессов. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор это определяется расширением каналов, лимитирующей проводимость мембран. В то же время существенную роль играет и природа поверхности. Так, наилучшей проводимости и селективности удается достичь в случае, если поверхность пор содержит группы, диссоциирующие по кислотному механизму [5]. Важным свойством таких мембран является повышенная проводимость при низкой влажности [6]. Это может позволить упростить конструкцию топливных элементов и повысить их мощность.

Одним из главных недостатков мембран Нафион является их высокая стоимость. Именно поэтому в электродиализных установках, широко используемых для процессов водоочистки, концентрирования и в пищевой промышленности, используются существенно более дешевые мембраны типа МК-40, состоящие из ионита (сульфированный полистирол) и наполнителя – пластификатора (полиэтилен). Однако гетерогенная природа таких мембран определяет бимодальное распределение в них пор и, соответственно, определяющуюся этим более низкую селективность переноса [7]. Это делает такие мембраны непригодными для использования в альтернативной энергетике. До некоторой степени их селективность можно повысить, используя модификацию неорганическими допантами.

Более перспективным представляется другое направление, связанное с полимеризацией ионита в готовой полимерной пленке. Один из подходов основан на обработке дешевых углеводородных полимеров высокоэнергетическим облучением. Генерирующиеся при этом в полимерной матрице радикалы оказываются достаточно стабильными и могут быть использованы для прививочной полимеризации стирола. Полученный сополимер достаточно легко сульфировается, что приводит к получению из полимерной пленки мембраны, обладающей высокой протонной проводимостью и селективностью переноса [8]. Так, недавно нами было показано, что подобные мембраны, полученные на основе полиэтиленовой пленки, оказались высокоселективными и могут использоваться для получения электроэнергии с помощью обратного электродиализа. Использование данного подхода позволяет в широком диапазоне варьировать степень прививки и создавать мембраны с ионообменной емкостью от 0,54 до 2,66 ммоль/г с увеличением степени прививки полистирола от 7 до 71%, отличающиеся высокой протонной проводимостью [8]. Еще более высокую проводимость и селективность проявляют аналогичные мембраны, на основе пленок из полиметилпентена, полученные прививкой более мягким ультрафиолетовым облучением [9].

В качестве альтернативы можно рассматривать метод прямой полимеризации с использованием растворимости мономеров в полимерных пленках. Так, с его помощью

получены ионообменные мембраны на основе поливинилиденфторидной матрицы с внедренным сульфированным полистиролом путем термически-инициируемой полимеризации [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-79-30054).

Литература

- [1] В.Е. Фортов, О.С. Попель, «Энергетика в современном мире». Долгопрудный: "Интеллект", (2011).
- [2] И.А. Стенина, Е.Ю. Сафронова, А.В. Левченко, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев, «Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки». *Теплоэнергетика*, № 6, сс.4–18 (2016).
- [3] J. Li, M. Pan, H. Tang, “Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells”. *RSC Adv.* Vol.4: pp. 3944–3965 (2014).
- [4] Е.Ю. Сафронова, А.К. Осипов, А.Б. Ярославцев, «Перфторированные протонпроводящие сульфосодержащие мембраны с короткой боковой цепью Aquion: транспортные и механические свойства». *Мембраны и мембранные технологии*, Т.8, сс.34–41 (2018).
- [5] A.B. Yaroslavtsev, “Correlation between the properties of hybrid ion-exchange membranes and the nature and dimensions of dopant particles”. *Nanotechnologies in Russia..* Vol.7. pp. 437-451 (2012).
- [6] E. Gerasimova, E. Safronova, A. Ukshe, Yu. Dobrovolsky, A. Yaroslavtsev, “Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells”. *Chem. Eng. J.*, Vol.305. pp.121-128 (2016).
- [7] Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P., “Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure”. *Adv. Colloid Interface Sci.* Vol.139, pp.3–28 (2008).
- [8] E.Yu. Safronova, D.V. Golubenko, N.V. Shevlyakova, M.G. D'yakova, V.A. Tverskoi, L. Dammak, D. Grande, A.B. Yaroslavtsev, “New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems”. *J. Membrane Sci.*, Vol. 515, pp. 196–203 (2016).
- [9] D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev, “New approach to the preparation of grafted ion exchange membranes based on UV-oxidized polymer films and sulfonated polystyrene”. *Mendeleev Commun.*, Vol.27, 572–573 (2017)
- [10] E.F. Abdrashitov, D.A. Kritskaya, V.C. Bokun, A.N. Ponomarev, K.S. Novikova, E.A. Sanginov, Y.A. Dobrovolsky, “Synthesis and properties of stretched polytetrafluoroethylene-sulfonated polystyrene nanocomposite membranes”. *Solid State Ionics..* Vol. 286. pp. 135-140 (2016).

Получение водорода электролизом воды

В.Н.Фатеев

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

Hydrogen production by electrolysis

V.N. Fateev

National Research Centre "Kurchatov Institute", 1, Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

e-mail:Fateev_VN@nrcki.ru

Эксперименты по разложению воды под действием электрического тока были начаты Jan Rudolph Deiman и Adriaan Paets van Troostwijk в 1789, а чуть позже эксперименты в этой области проводил Alessandro Volta. Однако, всё-таки, это были не системные исследования в области электролиза воды. Впервые водород был получен электролизом воды уже в 1800 г. (W.Nicholson и A.Carlisle с медным электродом на аноде) и месяцем позже J. Rittert, который сумел получить водород и кислород, т.е. провел настоящий электролиз воды. Однако, от момента открытия процесса электролиза до его реального промышленного применения прошло более 100 лет. В 1927 г. норвежская компания Norsk Hydro Electrolysers изготовила первый промышленный образец водно-щелочного электролизера для производства аммиака. В Норвегии же были построены два крупнейших электролизных завода с 300 электролизерами, производящие более 60 000 нм³/час водорода. Можно полагать, что столь существенная задержка с практической реализацией процесса была связана как с необходимостью решения ряда технических проблем (в частности, созданием высокоэффективных источников постоянного тока), так и необходимостью решения вопросов повышения эффективности и безопасности процесса электролиза (исключения образования водородно-кислородных смесей) за счет создания и использования эффективных пористых диафрагм (оксиды металлов в полимерном связующем и т.п.). На данном этапе электролизная диафрагма - это главный секрет фирмы.

Дальнейшее развитие электролизных технологий связано с созданием электролизеров с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), что исторически связано с появлением перфторированной ионообменной мембраны марки Nafion фирмы DuPont. Первые электролизеры с ТПЭ были созданы в 1966 году компанией General Electric и предназначались для космических кораблей, подводных аппаратов и т.п. На данном этапе электролизеры с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) рассматриваются как наиболее безопасная и эффективная технология производства водорода из воды [1], однако их высокая стоимость вносит существенные ограничения в их коммерческое применение

Высокотемпературные электролизеры на основе диоксида циркония стали разрабатываться в конце 70-х годов прошлого столетия и до сих пор остаются на уровне демонстрационных образцов производительностью несколько сотен литров водорода в час и не нашли коммерческого применения, т.к. для их энергетической эффективности требуется «бесплатное» высокопотенциальное тепло (800-900°C). Это могло бы быть отходящее тепло так называемых гелиевых реакторов, однако они до сих пор находятся в стадии разработки. Наряду с этим не решены проблемы относительно быстрой деградации этих электролизеров и их низкой маневренности. Хотя есть определенные надежды: так в рамках EU-FP7 RelHy была достигнута скорость деградации менее 5%/ за 1,000 часов при 800°C и плотности тока 0.6 А/см².

Безусловно более дешевый способ получения водорода из метана создал существенные ограничения на пути становления электролиза, особенно в нашей стране, как широко применяемой промышленной технологии. Однако, для маломасштабных и автономных систем, включая системы возобновляемой энергетики, для получения особо чистого водорода электролизные технологии становятся все более перспективными.

Основными областями применения электролизного водорода являются: охлаждение турбин (используется более 16 000 водородно-охлаждаемых генераторов по всему миру), полупроводниковая промышленность, производство плоских панелей компьютеров и экранов телевизоров, пищевая промышленность, высокотемпературная сварка/пайка, производство стекла, метеорология, лабораторные генераторы водорода, энергетика (установки на основе топливных элементов) и т.п. В перспективе – автономная и возобновляемая энергетика, станции водородной заправки.

В настоящий момент основной технологией получения водорода из воды является водно-щелочной электролиз, где ведущую роль занимают крупные зарубежные компании NEL Hydrogen (ранее отделение Norsk Hydro Co., Норвегия); Hydrogenics Corporation, Teledyne (Teledyne Energy Systems, Inc.), De Nora (Италия) и ряд других. Они постепенно вытесняют Российскую компанию Уралхиммаш с отечественного рынка. На данном этапе производительность коммерчески доступных электролизеров варьируется от 5 до 500 $\text{nm}^3 \text{H}_2/\text{час}$.

В области твердополимерного электролиза эффективно работают такие компании, как Hamilton Sundstrand (США), Proton OnSite (США), Yara (Norsk Hydro Electrolysers, Норвегия), Hydrogenics, Siemens AG, Claind srl (Италия) и ряд других. Производятся электролизеры на давления до 3,5 МПа с производительностью от 1 m^3 до 26 $\text{m}^3/\text{час}$, и комбинация единичных модулей позволяет достичь производительности до 500 $\text{nm}^3/\text{час}$. В нашей стране определенные успехи достигнуты НИЦ «Курчатовский институт» совместно с заводом «Красная звезда» (электролизеры на давления до 130 бар). Ряд компаний выпускает мембранно-электродные блоки для электролизеров, что позволяет организовывать их производство и более мелким компаниям. Так Greenerity GmbH (SolvCore GmbH & Co) выпускает блоки различных размеров с ресурсом 20000-50000 часов на давления до 30 бар.

Следует отметить, что разработки электролизеров на средний интервал температур пока не принесли успеха, т.к. все полимерные материалы оказались недостаточно стойкими, а керамические материалы требуют более высоких температур. Хотя сообщалось о некоторых оптимистических результатах с использованием сепараторов с иммобилизованным КОН при 240°C [2].

К перспективным направлениям НИОКР следует отнести разработку электролизеров на средний температурный диапазон (200-500°C); с дифференциальным давлением между катодной и анодной камерами; электролиз с деполяризацией анода и, в частности, спиртами; разработку обратимых систем электролизер-топливный элемент, а для России крайне актуальным является разработка и создание отечественных безасбестовых диафрагм. Можно упомянуть и целесообразность восстановления технологии производства твердополимерных мембран. В случае высокотемпературных электролизеров крайне актуален НИР по проблемам деградации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171).

Литература

[1] Sergey A. Grigoriev, Vladimir N. Fateev Chapter "Hydrogen production by water electrolysis" in "Hydrogen Production Technologies" book, WILEY-Scrivener Publishing LLC, USA, 2017, pp. 331-276. ISBN: 978-1-119-28364-5.

[2] M.K. Hansen, D. Aili, E. Christensen, C. Pan, S. Eriksen, J.O. Jensen, J.H. Von Barner, Q. Li, N.J. Bjerrum, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 10992-11000, (2012).

Новые платиносодержащие катализаторы для топливных элементов с полимерной мембраной

**В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, И.Н. Новомлинский, Е.А. Могучих,
М.В. Даниленко**

*Химический факультет, Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7.
Ростов-на-Дону. 344090*

New platinum-contained catalysts for PEMFC

V.E. Guterman, A.A. Alekseenko, I.N. Novomlinskiy, E.A. Moguchikh, M.V. Danilenko

Chemistry Faculty, Southern Federal University, Zorge st. 7, Rostov-on-Don, Russia. 344090

e-mail: gut57@mail.ru

Нанесенные наноструктурные платиносодержащие материалы являются, на сегодняшний день, наилучшими катализаторами для реакций электровосстановления кислорода (РВК), электроокисления метанола (РОМ) и водорода, протекающих в твердополимерных (ТПТЭ) и метанольных (МТЭ) топливных элементах. Основными функциональными характеристиками электрокатализаторов, определяющими эффективность их использования, являются удельная ($A/m^2(Pt)$) и массовая ($A/g(Pt)$) активность в токопроизводящих реакциях, коррозионно-морфологическая стабильность, толерантность к примесям (СО) и промежуточным продуктам превращения реагентов (РОМ). В связи с потребностью автомобилестроения в катализаторах, способных обеспечить работу электромобиля при очень низкой загрузке платины в каталитическом слое ТПТЭ (около $0,1 \text{ мг}(Pt)/\text{см}^2(\text{мембраны})$), самостоятельное значение приобретает также величина площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) катализатора.

Несмотря на то, что основные пути повышения активности платиносодержащих катализаторов сформулированы достаточно давно, неустанный поиск новых систем и методов их получения продолжается. Это обусловлено несколькими причинами, в числе которых: антагонистичность влияния ряда факторов на активность и стабильность электрокатализаторов; проблемы одновременного сочетания оптимальных состава, иерархически организованной структуры катализатора и архитектуры наночастиц в одном материале; необходимость разработки технологичных методов синтеза; эволюция структуры и состава наночастиц в процессе работы катализатора. Важно и то, что поведение электрокатализатора в электрохимической ячейке не всегда и не вполне соответствует его поведению в мембранно-электродном блоке топливного элемента. Поэтому перед исследователями стоит задача применения корректных методов и методик исследования, опирающаяся на понимание степени соответствия результатов, полученных в тех или иных условиях. В последнее время возросло внимание исследователей к использованию согласованных протоколов подготовки «каталитического электрода», методик измерения ЭХАП и активности катализаторов, протоколов их стресс-тестирования с целью измерения стабильности.

По результатам анализа, проведенного в [1], сегодняшний рынок электрокатализаторов в основном заполнен «простыми» Pt/C материалами. Разработаны технологичные способы получения и уже начинают применяться биметаллические электрокатализаторы (PtM/C alloy and de-alloyed катализаторы). Идет поиск масштабируемых методов получения биметаллических катализаторов на основе наночастиц с архитектурой «Pt-оболочка - М-ядро». На стадиях лабораторных

испытаний находятся «катализаторы будущего», содержащие наночастицы заданной формы и каркасные наночастицы. Как правило, чем сложнее состав и архитектура наночастиц в катализаторах, тем более сложны и хуже масштабируемы методы синтеза, используемые для их получения. Широкое применение ПАВ, способных достаточно эффективно влиять на форму и размерные характеристики наночастиц платины и ее сплавов, требует больших усилий при последующей отмывке катализаторов.

Каждый успех в области получения более эффективных катализаторов одновременно ставит новые проблемы. Так, например, легирование дорогостоящей платины некоторыми d-металлами приводит к повышению активности, а иногда и стабильности катализаторов. В то же время селективное растворение легирующего компонента обуславливает отравление протонопроводящего полимера, используемого для изготовления мембраны и каталитических слоев ТПТЭ, катионами этого металла. Замена углеродного носителя на некоторые дисперсные оксидные материалы повышает стабильность катализатора в РВК, но негативно влияет на электронную проводимость и пористость каталитического слоя МЭБ. Формирование биметаллических НЧ с архитектурой оболочка-ядро сильно усложняет методику получения катализаторов. Кроме того, в процессе самоорганизации миллиардов биметаллических наночастиц, по-видимому, невозможно обеспечить для всех частиц формирование сплошной, бездефектной платиновой оболочки с пролонгированным защитным действием по отношению к ядру наночастицы.

В докладе проанализированы актуальные направления поиска новых платиносодержащих катализаторов и основные структурно-морфологические, и электрохимические характеристики таких материалов. Также обсуждаются результаты выполненных в Южном федеральном университете исследований, посвященных разработке новых методик синтеза, изучению активности в РВК и РОМ, а также стабильности 1) платиномедных электрокатализаторов на основе наночастиц с градиентной архитектурой [2,3] и 2) платиновых электрокатализаторов, нанесенных на наноструктурированный композиционный носитель SnO_2/C [4].

На рисунке 1 приведены результаты относительного (1а) и абсолютного (1б) изменения ЭХАП коммерческих Pt/C и синтезированных в ЮФУ $\text{Cu}@Pt/\text{C}$ электрокатализаторов в процессе вольтамперометрического циклирования. Очевидно, что платиномедные материалы проявляют гораздо более высокую стабильность в условиях стресс-тестирования.

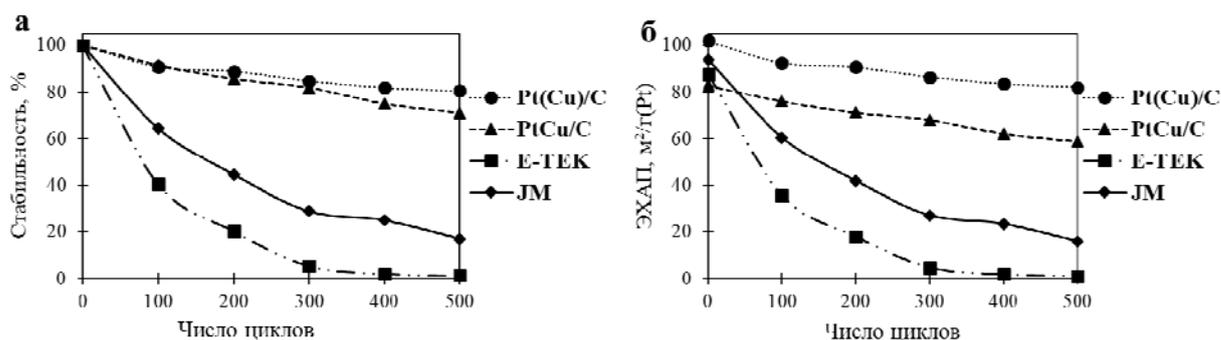


Рисунок 1. Зависимость относительной стабильности (а) и ЭХАП (б) катализаторов от числа циклов. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В (ОВЭ); 500 циклов; $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Атмосфера Ar, 0.1 М HClO_4 .

Рисунок 2 демонстрирует более высокую активность и толерантность $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ электрокатализатора к продуктам окисления метанола в сравнении с коммерческим Pt/C образцом с той же (20 % масс.) загрузкой платины. Позитивное влияние SnO_2 на активность платины в РОМ обусловлено формированием трехгранчных зон $\text{SnO}_2\text{-Pt-C}$, в которых реализуется бифункциональный механизм окисления метанола. При этом

наночастицы диоксида олова вследствие своего малого размера не препятствуют контакту наночастиц платины и углеродного носителя и, следовательно, не затрудняют перенос электронов.

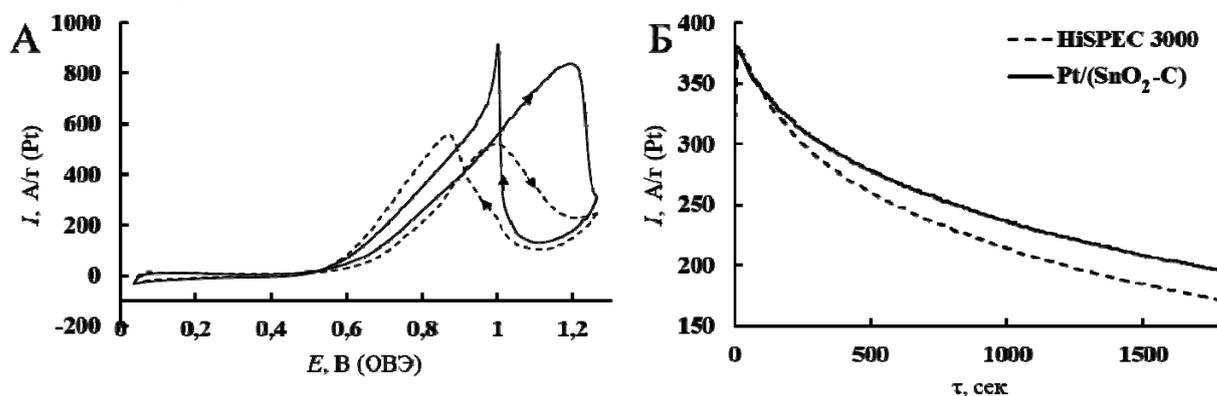


Рисунок 2. Циклические вольтамперограммы (А) и хроноамперограмма при $E=0.8$ В (Б) окисления метанола на Pt/(SnO₂)/C (сплошные линии) и Pt/C (пунктирные линии) электрокатализаторах. 0.1 М HClO₄, атмосфера Ar, 25 °С.

Выполнение исследований поддержано госзаданием РФ № 13.3005.2017/4.6.

Литература

- [1] D.W.H. Banham, and S. Ye, Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for PEMFCs: An Industrial Perspective, *ACS Energy Lett.*, 2 (3) 629 – 638 (2017).
- [2] A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov, V.S. Menshikov, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko, E.A. Moguchikh, Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 43 3676 – 3687 (2018).
- [3] A.A. Alekseenko, E.A. Moguchikh, O.I. Safronenko, V.E. Guterman, Durability and ORR activity of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts, *Int. J. of Hydrogen Energy*, (2018). Accepted Manuscript.
- [4] И.Н. Новомлинский, В.Е. Гутерман, М.В. Даниленко, В.А. Волочаев, Платиновые электрокатализаторы, нанесенные на композиционный оксидно-углеродный носитель, *Электрохимия*, (2018). Принято в печать.

Новые электродные материалы для твердооксидных топливных элементов

С.Я. Истомин

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 11992, Москва, Ленинские Горы,
дом 1, строение 3*

Novel electrode materials for solid oxide fuel cells

S.Ya. Istomin

*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 11992, Moscow, Leninskie
Gory, house 1, building 3*

e-mail: istomin@icr.chem.msu.ru

Недостаточная эффективность стандартного катодного материала твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) на основе манганита лантана-стронция (La,Sr)MnO₃ (LSM) при рабочих температурах 550-750°C (среднетемпературный ТОТЭ) требует разработки новых материалов. Требования к катодному материалу среднетемпературного ТОТЭ включают высокую электронную и кислород-ионную проводимость, каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР электролита, а также химическую инертность по отношению к смежным материалам компонентов ТОТЭ [1]. В настоящем докладе рассмотрено влияние кристаллической структуры и химического состава на эти важные для катодного материала ТОТЭ свойства.

Сложные оксиды кобальта, содержащие в своем составе катионы Co³⁺, с перовскитоподобными структурами удовлетворяют большинству приведенных выше требований. Однако имеют существенный недостаток - высокий КТР, связанный с термически активированным переходом между низко- и высокоспиновым состояниями катиона Co³⁺. КТР сложного оксида может быть существенно снижен при переходе к соединениям, содержащим в своем составе катионы Co³⁺ в основном высокоспиновом состоянии. Нами впервые показано присутствие высокоспинового Co³⁺ в основном состоянии в октаэдре CoO₆ в оксиде Sr₂Co_{1.2}Ga_{0.8}O₅ со структурой браунмиллерита [2]. Этого приводит к низкому КТР оксида, составляющего 13.1 ppm K⁻¹ (298-1073K). Влияние спинового перехода на высокотемпературное термическое расширение кобальтсодержащих оксидов рассмотрено на примере оксидов (Pr,Sr)₂(Co,Ni)O₄ со слоистой структурой [3].

Купраты R₂CuO₄, R – редкоземельный катион, содержащие в своей структуре перовскитные блоки, а также блоки со структурой каменной соли (R=La) и флюорита (R=Nd, Pr, Sm,) представляют интерес в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ благодаря низким КТР (~12 ppm K⁻¹) и значимой электропроводности (>100 S/cm в случае Pr₂CuO₄). Обсуждается корреляция между присутствием определенных структурных блоков в слоистых купратах, их кислород-ионной и электронной проводимостью, а также КТР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-13-10327).

Литература:

- [1] С.Я. Истомин, Е.В. Антипов, *Успехи химии*, т. 82, 686-700 (2013).
- [2] S.Ya. Istomin, O.A. Tyablikov, S.M. Kazakov, E.V. Antipov, A.I. Kurbakov, A.A. Tsirlin, N. Hollmann, Y.Y. Chin, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, L.H. Tjeng, Z. Hu, *Dalton Transactions*, vol. 44, 10708-10713 (2015).
- [3] S.Ya. Istomin, O.M. Karakulina, M.G. Rozova, S.M. Kazakov, A.A. Gippius, E.V. Antipov, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, A.A. Michau, J.J. Blendicho et al., *RSC Advances*, vol. 6, 33951-33958 (2016).

Current trends in PEMWE development

Dmitri Bessarabov

*HySA Infrastructure Center, North-West University, Private Bag X6001,
Potchefstroom, South Africa, 2520*

e-mail: dmitri.bessarabov@nwu.ac.za

For decades, proton-exchange membrane (PEM) water electrolysis has been used mainly for oxygen generation in anaerobic environments. Over the past two decades, however, it has been increasingly used for hydrogen generation in the industrial sector. The technology is also considered as a key one in the frame of the ongoing energy transition, for sustainable mobility applications and large-scale energy storage applications. For these reasons, the technology is increasingly attracting attention. It is exciting to see how many research groups are now working on the subject, both experimentally and theoretically - in materials science and in electrochemical engineering. Many research articles, reviews, and books have already been published on the subject. Several national and international funding agencies are actively supporting R&D on the subject. Several companies have already put 1–10 MW-scale systems on the market and new announcements have recently been made for the next generation of 10–100 MW systems. Year after year, new materials become available, new designs are proposed, basic physical phenomena that underline the multiphysics features of the PEM reactor are better understood, performance and durability are increasing, systems are customised for new applications, capital expenditure is decreasing, and demonstration projects as well as market size are increasing. All these activities demonstrate that this topic is a vivid field of research [1,2].

In this context, the purpose of this presentation is to provide an overview on the subject, to highlight recent advances in the field and to discuss existing limitations that call for additional R&D, also cover related activities at HySA.

More specifically, the technology requirements and trends will be reviewed, examples of the new large scale applications will be provided, new aspects of the gas cross-over processes will also be discussed [1,2]

References

[1] D. Bessarabov, H. Wang, H. Li, and N. Zhao (Eds): “PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications”. CRC Press., ISBN-10: 1482252295. ISBN-13: 978-1482252293, (2015)

[2] Dmitri Bessarabov and Pierre Millet “PEM Water Electrolysis” 1st Edition, ISBN: 9780128111451, in press, Academic Press, Elsevier (2018)

Современные водородные энергетические системы

Р.Далл'Ара, Ю.Н.Корженков

Ener Blue SA, CH-6830, Via Livio 12, Chiasso, Switzerland

Modern hydrogen energy systems

R.Dall'Ara, Y.N.Korzhenkov

Ener Blue SA, CH-6830, Via Livio 12, Chiasso, Switzerland

e-mail: russia@ener-blue.com

Введение

В течение последних 10 лет водород приобретает все большее значение в энергетических системах. Его применение в качестве энергоносителя было исследовано в нескольких различных секторах.

В этой статье приводится краткий обзор преимуществ / недостатков водорода в различных применениях, а также информация о разработке технологии генерации водорода, необходимой для выполнения его функций.

Следует отметить, что «водород как носитель энергии» всегда означает превращение источника энергии в водород. Конечно, это преобразование имеет смысл только для летучих энергий, требующих хранения. Типичными примерами являются чистые энергии, такие как солнечная энергия и ветер, которые по определению прерывистые и случайные, т.е. электричество, генерируемое этими источниками, не связано напрямую с использованием энергии потребителем, и поэтому требуется какое-то хранение энергии. Передача электроэнергии в водород выполняется электролизером, и, на сегодняшний день, электролиз воды, по-видимому, является наиболее перспективной технологией из-за обилия и ценовой доступности воды во всем мире.

Энергетические системы

Типичными примерами являются автономные солнечные / ветровые энергетические системы (не связанные с сетью), где генерируемая энергия должна храниться для последующего использования. Для кратковременного хранения (часы) эта задача решается с помощью батарей, но, когда период хранения смещается от часов до нескольких дней или месяцев, батареи становятся менее подходящими для этой цели. Напротив, водород дает следующие преимущества для длительного хранения энергии:

- Хранение в течение длительного времени (без саморазряда, как батареи)

- Разделение между генерацией мощности и хранением, т.е. размер хранилища может быть легко и экономично адаптирован к требованиям (увеличение его размера путем добавления дополнительных емкостей для хранения) без воздействия на генерацию водорода (электролизер)

- Отсутствие воздействия на окружающую среду (цикл вода-вода)

Однако недостатком хранения водорода является то, что требуется давление. Как в случае хранилищ гидридов (технология все еще находится в разработке), где требуются

давления до 10-20 бар или сосуды под давлением, где требуются давления до 200-300 бар, стоимость и надежность компримирования водорода являются проблемами.

Использование механических компрессоров для увеличения давления водорода является дорогостоящей и менее надежной технологией по сравнению с прямым производством водорода под давлением в электролизерах под высоким давлением. В Ener Blue разработали для этой цели собственную технологию «Zero Pressure Stack», которая позволяет изготавливать безопасные и гарантированные от утечки модули электролиза до 60 бар и потенциально (разрабатываемые) до 200 бар, как описано в последнем разделе этой статьи.



Рисунок 1. Ветер для водородной системы на острове Кипр. Водород преобразуется обратно в электрическую энергию с помощью топливных элементов. Электролизер Ener Blue 10 Нм³/ч 30 бар.



Рисунок 2. Ветер и солнце для водородной системы на острове Бозджаада (Турция). Водород преобразуется обратно в электрическую энергию с помощью топливных элементов и двигателей внутреннего сгорания. Электролизер Ener Blue 10 Нм³/ч 30 бар.

Энергия в газ

Энергия в газ - это технология, разработанная в последние годы, которая преобразует избыточную электрическую энергию из возобновляемых источников или энергию, необходимую для балансировки сети в водород, который добавляется в сеть природного газа. Преимущество этой технологии заключается в том, что не требуется ни выделенное хранилище водорода, ни выделенные технологии для преобразования



Рисунок 3. Ветер для водородной системы на Канарских островах. Водород преобразуется обратно в электрическую энергию с помощью топливных элементов. Электролизер Ener Blue 10 Нм³/ч 30 бар.



Рисунок 4. Солнечная энергия для водорода Университет Бургос (Испания). Электролизер Ener Blue 5 Нм³/ч 60 бар.

г.

водорода в потребляемую электроэнергию (электричество или тепловую энергию). Поскольку максимальное содержание водорода, переносимое в распределенный природный газ, составляет менее 3%, инжекция водорода происходит главным образом в магистральных газотранспортных трубах, где требуются большие потоки природного газа. Однако, основной участок газовой сети работает от 55 до 60 бар, и поэтому для добавления водорода требуется его более высокое давление.

Здесь также производство водорода с высоким давлением обеспечивает значительные преимущества по сравнению с производством водорода при низком давлении с последующим механическим компримированием газа. «Zero Pressure Stack» Ener Blue - единственная технология, которая сегодня доступна для прямого производства водорода при давлении до 60 бар, пригодном для добавления в сеть природного газа.

Мобильность

Еще одна типичная проблема в энергетическом секторе - это преобразование «немобильных» источников энергии в мобильные. В качестве примера, мы считаем, что на сегодняшний день не можем использовать геотермальную, ядерную или угольную энергию непосредственно в автомобилях. Эти источники энергии сначала



Рисунок 5. Ener Blue «Zero Pressure Stack» для электролизера 15 Нм³/ч 60 бар

должны быть преобразованы в энергетическую форму, которая может быть загружена на транспортное средство и легко трансформирована в механическую энергию на борту.

Преобразование «немобильных» источников энергии в электричество и после этого в водород представляет собой очень интересное решение, поскольку водород можно легко и быстро загружать в систему хранения и использовать на борту с топливными элементами для выработки электроэнергии и подачи в электрический двигатель или он может сжигаться в двигателях внутреннего сгорания. Интересным является использование двухтопливных (дизельных / водородных) двигателей в Индии для решения проблемы малых расстояний поездок при использовании только водородной системы на протяженной территории страны, которая фактически препятствует быстрому росту числа водородных автомобилей.

Для достижения значительных расстояний поездок, в транспортные средства загружают водород при давлении 350/700 бар. Такое давление не может



Рисунок 6. Ener Blue технология «Zero Pressure» предлагает также и в этом секторе значительные преимущества по сравнению со стандартными технологиями электролиза.

генерироваться непосредственно электролизером, и поэтому механические компрессоры неизбежны. Однако подача на компрессоры водорода высокого давления при 30-60 барах снижает сложность компрессоров, что повышает их надежность и снижает стоимость.



Рисунок 6. Водородная АЗС для двухтопливных автомобилей в Нью-Дели. Электролизер Ener Blue 5 Нм³/час 10 бар.

Рисунок 7. Водородная АЗС для автобусов в Милане. Электролизер Ener Blue 100 Нм³/ч 30 бар



Технология «Zero Pressure»

Одной из наиболее сложных задач для электролизера воды является повышение рабочего давления оборудования. Модуль электролиза образован ячейками, сжатыми между металлическими фланцами. Он имеет сотни соединений, подверженных полному технологическому давлению, которое сложно для герметизации и предотвращения утечки при высоких показателях давления. Кроме того, ячейки блока построены из композитных материалов, которые имеют ограниченную устойчивость к давлению при температуре процесса. Эти проблемы ограничивают рабочее давление коммерческих электролизеров в основном до менее 10 бар, особенно для электролизеров большого размера. Прорыв технологии для решения таких проблем позволяет электролизерам надежно работать при высоком давлении (60 бар в наличии и 200 бар в разработке), что является запатентованной технологией «Zero Pressure» Ener Blue.

Эта технология основана на размещении блока ячеек внутри сосуда высокого давления, заполненного по контуру жидкостью, которая создает противодействие к внешним частям блока ячеек. Это приводит к тому, что ячейки работают при виртуальной нулевой разнице давления. Поскольку все соединения блока ячеек не подвергаются воздействию какого-либо перепада давления, то не возможны утечки в течение всего срока службы электролизера.

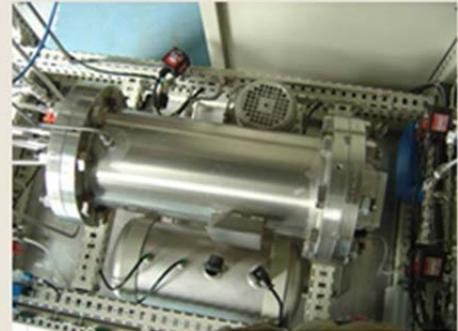


Рисунок8. 60 Нм³/ч Блок «Zero Pressure» отгрузка с завода в Швейцарии

Стандартный блок ячеек



Блок ячеек "Zero Pressure"



- Защита от утечек
- Нет скачков давления
- Большая долговечность, повышенная безопасность, гарантированная оболочкой
- Более высокая надежность сосуда под давлением по сравнению с открытой структурой
- Низкое перекрестное загрязнение вследствие естественной циркуляции (нет насосов)

Ener Blue

Перспективы и применение энергоустановок на топливных элементах компанией AVL

А.Ю. Гришин, Ф. Моради

AVL LIST GmbH, Hans-List-Platz, 1, Graz, Austria
AVL LLC, B. Akademicheskaya st., 5, b.1, Moscow, Russian Federation

e-mail: alexander.grishin@avl.com

Ключевые слова

Топливный элемент, SOFC, PEMFC, CO₂, Силовая установка, Расширитель пробега, Электрификация, Расчетное моделирование, Системный инжиниринг

Несмотря на снижение токсичности отработавших газов автомобилей в последние годы, глобальный прогресс в сокращении выбросов вредных газов, CO₂ и частиц недостаточно скор для выполнения наступающих стандартов и законодательных требований. Топливные элементы эффективно образуют электрическую энергию из водорода и богатых водородом видов топлива с нулевыми/очень низкими выбросами токсичных газов, по сравнению с двигателями внутреннего сгорания. Таким образом, эта «зеленая», гибкая технология с большим потенциалом к глобальным изменениям на рынке энергоустановок может быть идеальной альтернативой сжиганию бензина или иных видов природного топлива – в автомобилях, носимых и стационарных силовых установках. С дальнейшим развитием, в особенности в области сокращения своей стоимости, топливные элементы могли бы сыграть значительную роль в мобильности и производстве электроэнергии по всему миру.

Компания AVL – крупнейшая независимая компания в мире, которая предлагает масштабируемые и специализированные, надежные решения в области электрификации энергоустановок, начиная с разработки систем, проведения расчетного моделирования, заканчивая проведением испытаний и предлагая соответствующее оборудование для исследования систем, как в бюро, так и непосредственно на дороге. Топливные элементы представляют для развития компании AVL очень важную высокоэффективную технологию в области электрификации, повышения эффективности энергоустановок, и уже как 15 лет AVL изучает и разрабатывает силовые установки на топливных элементах, для передвижных и стационарных энергоустановок, на основе технологий с протонообменной мембраной (с полимерным электролитом) и с твердотельными оксидными топливными элементами.

Автомобили, работающие на топливных элементах, обеспечивают длительный пробег и очень короткий период заправки автомобиля и с точки зрения работы/комфорта сопоставимы с автомобилями с двигателями внутреннего сгорания. Эти автомобили показывают значительные преимущества относительно чистых электромобилей с точки зрения длительности пробега на одной зарядке. Компания AVL – компетентный партнер автомобильной индустрии топливных элементов, обеспечивает передовые, ориентированные на потребителя, инженерные решения, такие как разработки систем

топливных элементов, энергоустановок и их узлов, а также силовые установки на топливных элементах с протонообменной мембраной с полимерным электролитом.

Решения компании AVL характеризуются высокоэффективными, высокотехнологичными подходами к разработке энергоустановок, что ведет к увеличению срока службы и обеспечивает конкурентоспособную цену в серийном производстве. Деятельность компании также распространяется на разработку комплексных систем с электроприводом, интеграцией на транспортное средство, разработку управляющего программного обеспечения, создание прототипов энергоустановок, разработку и поставку испытательного оборудования для систем и целиком транспортных средств с топливными элементами начиная от прототипа до запуска производства.

В качестве альтернативы портативным генераторам, AVL разрабатывает генераторы на твердотельных оксидных топливных элементах, позволяющих надежно получать чистую энергию без подключения к энергосетям. Такие портативные генераторы на твердотельных оксидных топливных элементах характеризуются относительно небольшими компоновочными размерами и низкими рабочими температурами, обеспечивая уникальные возможности для рынка энергии (высокая эффективность, низкий уровень шума и вибраций, низкие тепловые выбросы). Рассматриваемые и разрабатываемые AVL технологии позволяют работать с различными видами топлива: как с традиционными (Дизельное топливо, бензин, сжиженный газ, природный газ, этанол, метанол и т.д.), так и будущими видами топлива (биотопливо, GTL, BTL, биометан и т.д.) Подобные генераторы могут быть использованы в качестве бортового зарядного устройства для коммерческих, грузовых и пассажирских электромобилей, для расширения их пробега на электротяге (i), в качестве вспомогательных силовых установок (ii), различных специальных применений (iii), а также морских и прочих мобильных применений (iv).

Компания AVL также разрабатывает различные типы когенерационных энергоустановок с топливными элементами, для обеспечения моментальной и надежной подачи электроэнергии в здания (от маленьких домохозяйств до крупных производств), коммунальным организациям, центрам обработки данных, а также другим важным потребителям. AVL выполняет полный комплектный процесс разработки (реформеры, системы подачи различных сред и газов, горелки и т.д.), включая конструкторскую документацию, компоновку и систему управления – от демонстрационного образца до промышленного производства и испытаний, в диапазоне от нескольких киловатт до систем мегаваттного класса.

AVL trends and applications of the powertrains with fuel cell technology

A. Grishin, F. Moradi

*AVL LIST GmbH, Hans-List-Platz, 1, Graz, Austria
AVL LLC, B. Akademicheskaya st., 5, b.1, Moscow, Russian Federation*

Keywords

Fuel Cells, SOFC, PEMFC, CO₂, Powertrain, Range Extender, Electrification, Simulation, System Engineering

Despite the reductions in emissions for new vehicles in recent years, the global progress in the entire industry in cutting harmful gases, CO₂ and particles is still not going fast enough according to global emissions and CO₂ standards. Fuel cells generate electrical energy from hydrogen or hydrogen-rich fuels, efficiently and with zero/very low emissions. Therefore, this green, flexible and potentially game-changing technology could be the ideal alternative to the combustion of gasoline or other fossil fuels – in vehicles, portable and stationary power applications. With further development especially towards reducing cost, fuel cells could play a significant role in mobility and power generation across the globe.

AVL is the world's largest independent company which offers scalable, customized and robust electrification solutions, from engineering, through to simulation and testing – from the office to rig to road. Fuel cell is an important enabling technology for the AVL electrification product portfolio and since 15 years, AVL is developing fuel cell powertrain systems, portable, and stationary power generators based on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) and Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

FC-powered vehicles provide a long driving range and very short refilling time and are from a performance/comfort perspective comparable with internal combustion engine vehicles. These vehicles show significant advantages towards Battery Electrical Vehicles (BEVs) in terms of vehicle autonomy/range. AVL is a competent partner to the fuel cell automotive industry and provides high-end customer-specific engineering solutions ranging from computational cell/stack/system development over PEMFC powertrain development. In particular AVL solutions are characterized by high efficiency, power density, diagnostics-based-control approaches to extend the lifetime and competitive cost. Further AVL services include e-drive powertrain engineering, vehicle integration, software development, prototype build, system testing to complete fuel cell vehicles from prototype to the start of production.

Additionally, as an alternative to the engine portable generators, AVL develops fuel cell portable power generators based on SOFC technology, which are capable of providing reliable and clean off-grid power. The AVL SOFC portable fuel cell generator is characterized by the global industry wide smallest package and further with very unique propositions (high efficiency, very low noise, low vibration and low thermal signature). AVL SOFC runs with conventional fuels (diesel, gasoline, LPG, CNG, ethanol, methanol and etc.) and future biofuels (GTL, BTL, bio-methane and etc.). This power generator can be used (i) as battery charger to extend the driving range of BEVs (passenger cars and commercial vehicles) (ii) as back-up electric generators, (iii) for variety of special purpose applications, (iv) for maritime and other mobile power generator applications.

Furthermore, AVL develops stationary SOFC Combined Heat and Power (CHP) generators which can provide constant and reliable on-site and on-demand electricity to buildings (ranging from small homes to large factories), utilities, data centers, and other critical operations. AVL covers the complete development process - from system simulation, layout analysis, system optimization, component development (reformers, media supply, burners, etc.), design & packaging and control – in the range of few kW to multi-MW - all the way to demonstration plants manufacturing and testing.

Классификация твердооксидных топливных элементов

А.В. Никонов

ИЭФ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106

Solid oxide fuel cells classification

A.V. Nikonov

Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, 620216, Yekaterinburg, Amundsena 106

e-mail: nikonov@iep.uran.ru

Первые работы [1, 2], в которых была предложена классификация твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), делили топливные элементы на классы согласно их форме. С появлением новых конструкций и подходов к формированию ТОТЭ предложенная классификация была расширена [3, 4] и деление элементов на группы стали проводить по нескольким критериям: температуре, форме, несущему компоненту и т.д. Однако, эти работы описывали только топливные элементы с разделенными газовыми пространствами (РГ-ТОТЭ), даже не упоминая о большом классе ТОТЭ с неразделенным газовым пространством (НГ-ТОТЭ) [5]. В этих элементах, которые также известны как однокамерные ТОТЭ (Single Chamber SOFC), оба электрода (анод и катод) расположены в общей газовой атмосфере и подвергаются воздействию смеси топлива и окислителя. В настоящее время удельные мощности НГ-ТОТЭ сравнимы с мощностями РГ-ТОТЭ [6].

Данный обзор преследует несколько целей:

- систематизировать литературные данные по ТОТЭ с разделенным и неразделенным газовым пространством и сформировать единую классификацию твердооксидных топливных элементов. (В работе будут рассматриваться отдельные элементы, а не стеки, хотя следует признать, что преимущества той или иной конструкции во многих случаях проявляются именно при сборке в стек.);
- на основе морфологического анализа определить возможные пути развития конструкций ТОТЭ;
- выявить спорные моменты в существующей классификации ТОТЭ.

Классификация ТОТЭ в работе проведена по следующим критериям: рабочая температура, формирование газовых пространств, форма элемента и несущий компонент.

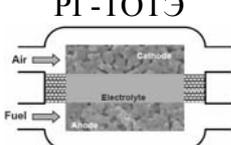
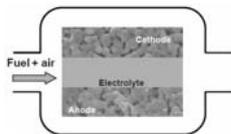
Рабочая температура

В настоящее время принято делить ТОТЭ на низко-, средне- и высокотемпературные. Однако не все авторы поддерживают такое деление и единого мнения о границах этих температурных диапазонов не сформировано. Так в работах [7, 8] ТОТЭ разделяют только на среднетемпературные (500-750°C) и высокотемпературные (выше 750°C). Авторы работы [9] полагают определения «низкотемпературный» и «среднетемпературный» синонимами и считают 800°C верхним пределом данной температурной области. Большинство исследователей, делящих ТОТЭ на три температурных класса, также определяют 800°C как границу средних-высоких температур [4, 10-12]. При этом температура разделяющая низкие и средние температуры в работах [4, 11] указывается 650°C, а в [10, 12] – 600°C.

Формирование газовых пространств

Как уже упоминалось, ТОТЭ делятся на две большие группы: с разделенным и с не разделенным газовыми пространствами. Преимущества и недостатки каждой из этих конструкций суммированы в таблице 1.

Таблица 1. Особенности ТОТЭ с различными газовыми пространствами.

Тип	Достоинства	Недостатки
<p>РГ-ТОТЭ</p> 	Высокая эффективность	Сложность изготовления Трудности с герметизацией Раздельное управление газовыми реагентами
<p>НГ-ТОТЭ</p> 	Простота изготовления Упрощенное использование углеводородов Высокая прочность к механическим и термическим нагрузкам	Проблема подбора высокоселективных катализаторов Низкая эффективность Низкий уровень использования топлива Риск взрыва топливо-воздушной смеси

Форма элемента

В ранних работах [1, 2] ТОТЭ с разделенными газовыми пространствами по их форме делили на трубчатые, планарные и монолитные (блочные). В настоящий момент к данной классификации можно добавить такую геометрию как «Плоская труба» (flat-tube) [13]. Преимущества и недостатки каждой из форм ТОТЭ представлены в табл. 2.

Разнообразие форм НГ-ТОТЭ значительно меньше, только планарная и трубчатая [6]. При этом, в случае планарной конструкции, электроды могут быть расположены как с двух сторон электролита, так и с одной (co-planar).

Таблица 2. Особенности ТОТЭ различных форм.

Форма	Достоинства	Недостатки
<p>Трубчатая</p> 	Сопrotивление термическим нагрузкам Герметизация проще, чем у планарных ТОТЭ	Низкая плотность мощности Высокое внутреннее сопротивление
<p>Плоская труба</p> 	Сопrotивление термическим нагрузкам Простота сборки в батарею	Высокое внутреннее сопротивление
<p>Планарная</p> 	Высокая плотность мощности Простота сборки в батарею	Низкое сопротивление термическим нагрузкам Трудности с герметизацией
<p>Монолитная</p> 	Высокая плотность мощности Высокая механическая прочность Высокая долговечность	Трудности организации токосъема Сложная конструкция

Несущий компонент ТОТЭ

В РГ-ТОТЭ несущим компонентом могут являться электролит, анод, катод, токосъем и пористая подложка [3]. Основные преимущества и недостатки ТОТЭ с различными несущими компонентами представлены в табл. 3.

В НГ-ТОТЭ в качестве несущих компонент используют только электролит, анод и несущую подложку [6]. При этом, в противоположность РГ-ТОТЭ, подложка может быть плотной, а слой электролита – пористым (fully-porous SOFC).

Работа выполнена в рамках госзадания № 0389-2015-0025.

Таблица 3. Особенности ТОТЭ с различными несущими компонентами.

Несущий компонент	Достоинства	Недостатки
Электролит	Высокая прочность; Низка вероятность слома из-за переокисления анода (Ni-YSZ)	Низкая проводимость электролита; Наиболее высокие рабочие температуры
Анод	Высокая проводимость анода; Более низкие рабочие температуры	Вероятность переокисления анода (Ni-YSZ); Возможны диффузионные затруднения
Катод	Нет проблем с окислением катода; Более низкие рабочие температуры	Низкая проводимость катода; Возможны диффузионные затруднения
Токоъем (интерконнект)	Низкие рабочие температуры; Высокая прочность	Окисление токового металлического коллектора; Конструкционные ограничения из-за требований к несущему материалу
Пористая подложка	Низкие рабочие температуры; Возможность использовать материалы не используемые в ТОТЭ	Повышенная сложность из-за добавления еще одного материала; Возможно формирование прерывающихся слоев на пористой подложке

Литература

- [1] М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин «Высокотемпературный электролиз газов», М.: Наука, 232 с., (1988)
- [2] N.Q. Minh «Ceramic fuel cells», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.76, p.563-588, (1995)
- [3] N.Q. Minh «Solid oxide fuel cell technology—features and applications», *Solid State Ionics*, vol.174, p.271-277 (2004)
- [4] «Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling» Edited by M. Ni and T.S. Zhao, Cambridge, UK RSC Publishing, 523 p., (2013)
- [5] M. Yano, A. Tomita, M. Sano, T. Hibino, «Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review», *Solid State Ionics*, vol.177, p.3351-3359, (2007)
- [6] M. Kuhn, T.W. Napporn, «Single-chamber solid oxide fuel cell technology—from its origins to today’s state of the art», *Energies*, vol.3, p.57-134, (2010)
- [7] B.C.H. Steele, «Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems», *J. Mater. Science*, vol.36, p.1053-1068, (2001)
- [8] D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, «Intermediate temperature solid oxide fuel cells», *Chem. Soc. Rev.*, vol.37, p.1568-1578 (2008)
- [9] M.L. Ferrari, U.M. Damo, A. Turan, D. Sánchez, «Hybrid systems based on solid oxide fuel cells», JohnWiley & Sons Ltd., 325 p., (2017)
- [10] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, «Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications », *J. Power Sour.*, vol.127, p.273-283 (2004)
- [11] E.D. Wachsman, K.T. Lee, «Lowering the temperature of solid oxide fuel cells », *Science*, vol.334, p.935-939, (2011)
- [12] . Timurkutluk, C.Timurkutluk, M.D. Mat, Y. Kaplan, «A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol.56, p.1101-1121, (2016)
- [13] R. Draper, G. Di Giuseppe, «High power density solid oxide fuel cells for auxiliary power unit applications», *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol.5, p.035001, (2008)

Сравнительные исследования ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве токовых коллекторов ТОТЭ

Н.В. Деменева, О.В. Пикалов, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Comparative studies of ferritic chromium steels as interconnects in Solid Oxide Fuel Cells

N.V. Demeneva, O.V. Pikalov, D.V. Matveev, S.I. Bredikhin

*Institute of Solid State Physics RAS,
142432, Chernogolovka, Moscow Distr., 2 Academician Osipyana Str.*

e-mail: ladyn@issp.ac.ru

Токовые коллекторы или интерконнекторы – это ключевые составляющие батарей твердооксидных топливных элементов планарной конструкции, которые влияют на их долговременную стабильность. В качестве материалов рассматриваются нержавеющие хромистые стали такие как, например, специально разработанные для ТОТЭ стали Crofer 22 APU и Crofer 22 H. Данные стали обладают подходящими для использования в ТОТЭ значениями коэффициентов теплового расширения ($12-13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), очищены от нежелательных примесей алюминия и кремния. Однако без защитных покрытий хромистые стали не используются. Известно, что окисление токовых коллекторов из нержавеющих хромистых сталей в рабочем режиме катодной камеры ТОТЭ с образованием на поверхности оксидов хрома приводит к увеличению сопротивления токовых коллекторов. Кроме того, в процессе работы ТОТЭ хром интенсивно испаряется с поверхности стали и отравляет материал катода, что приводит к отравлению материала катода [1].

В предыдущих работах было показано [2-3], что нанесение слоя металлического никеля электроосаждением на поверхность стали Crofer 22 APU с последующим кратковременным отжигом в вакууме позволяет не только защитить материал катода от отравления, но и поддерживать рекордно-низкие значения сопротивления в течение длительных времен эксплуатации в контакте с $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) катодом на воздухе при 850°C и постоянной токовой нагрузке 0.5 A/cm^2 без деградации. Для переходов токовый коллектор с защитным покрытием – LSM катод наблюдались нетипичные временные зависимости ρ_{ASR} : сопротивление контактов токовый коллектор с защитным покрытием – LSM катод уменьшалось в течение первых 2 500 – 6 700 часов до $5-10 \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ и далее практически не менялось вплоть до 30 000 ч. Изменение величины удельного поверхностного сопротивления перехода описано в рамках модели барьеров Шоттки для перехода металл-полупроводник.

Настоящая работа посвящена сравнительным исследованиям коммерческих сталей марок 08X18T1, 12X17, AISI 430, рассматриваемых в качестве материалов токовых коллекторов ТОТЭ взамен специальной стали Crofer. Исследование морфологии и состава окисных пленок, образующихся на поверхности сталей с защитными покрытиями и без покрытий в процессе окисления на воздухе при температурах $800-850^\circ\text{C}$ проводили методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным микрорентгеноспектральным анализом, методом рентгеноструктурного анализа. Проведены сравнительные исследования временных зависимостей удельного поверхностного сопротивления токовых коллекторов из

нержавеющих хромистых сталей с защитными покрытиями и без покрытий в модельных условиях катодной камеры ТОТЭ.

Было показано, что значительный рост сопротивления для всех трех сталей в процессе испытаний обусловлен ростом на поверхности резистивной окалины. Нанесение защитных никелевых покрытий позволило значительно снизить удельное поверхностное сопротивление переходов токовый коллектор-катод для токовых коллекторов из сталей 08X18T1 и AISI 430. Так защитное никелевое покрытие толщиной 20 мкм позволило снизить сопротивление контакта токовый коллектор-катод в 3 – 6 раз для стали AISI 430 и в 10-30 раз для стали 08X18T1. Высокая проводимость перехода токовый коллектор из 08X18T1 с защитным никелевым покрытием на воздухе при 850°C под токовой нагрузкой 0.5 А/см² в контакте с LSM-катодом обусловлена изменением состава в процессе работы с металлического Ni на смешанное оксидное покрытие состава (Ni,Fe)₃O₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок").

Литература:

- [1] Konysheva, E., Seeling, U., Besmehn, A. et al., "Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr5Fe1Y2O3 and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU" J Mater Sci, V.42., P. 5778 (2007).
- [2] Н.В. Деменева, С.И. Бредихин, "Формирование оксидных пленок и диффузионные процессы в приповерхностных слоях", Электрохимия, Т.50(№8), С. 808-813(2014).
- [3] Н.В. Деменева, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин "Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, обусловленные диффузионными процессами в приповерхностных областях", Электрохимия, Т. 52 (№7), С. 759-766 (2016).

Измерение и моделирование электрохимических шумов водородно-воздушного топливного элемента

Е.А. Астафьев¹

¹ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., просп. Академика Семенова, д.1

Measurement and modeling of electrochemical noise of hydrogen-air fuel cell

E.A. Astafev¹

¹Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1

e-mail: tdsipch@list.ru

Метод измерения и анализа электрохимических шумов впервые вызвал большой интерес исследователей во второй половине 20-го века. Большой вклад в этой области сделал В.А. Тягай в 60-70-х годах [1]. Он заложил фундаментальные основы метода, качественно и количественно описав поведение исследованных им модельных электрохимических систем. Но, к сожалению, на многие практически интересные системы этот опыт не был перенесен в полной мере не им, ни другими исследователями.

В настоящее время огромный практический интерес представляют электрохимические источники тока. Для них необходим поиск и разработка новых подходов их диагностирования и предсказания остаточного срока службы. По мнению многих ученых метод электрохимических шумов может быть успешно использован для решения этой задачи [2,3]. Несмотря на достаточное количество работ в этой области, для химических источников тока до сих пор ни кем не было предложено какого-либо количественного их описания и моделирования, в том числе и с выходом на практическое использование. Во многом это связано с трудностью точного измерения электрических шумов таких систем ввиду малости их амплитуд, которая может составлять единицы нановольт и ниже [2-4].

Нами были исследованы электрохимические шумы твердополимерного водородно-воздушного топливного элемента (ТЭ) при различных рабочих токах для серии точек на его вольтамперной кривой. Метод расчета частотных зависимостей спектральных плотностей мощности (СПМ) шумов использовали в качестве первичной обработки экспериментальных данных. Нам удалось сопоставить полученные спектры с данными электрохимического импеданса, в частности, количественно описать наблюдающийся на них высокочастотный наклон и среднечастотное плато при помощи токового электрошумового источника, ассоциированного с Фарадеевским процессом катодной реакции и емкостью двойного слоя [5]. Для описания всей частотной зависимости СПМ для всех нагрузочных токов нами предложена модель с двумя электрошумовыми источниками. Второй, низкочастотный генератор также имеет свое эквивалентное сопротивление и элемент постоянного сдвига фаз, шунтирующие его, и наиболее вероятно, он описывает процесс парообразования на катоде в процессе работы ТЭ. Также, для сопоставления с постояннотоковыми параметрами работы ТЭ, в модель входит значение его нагрузки.

Предложенная модель с высокой точностью количественно описывает поведение частотных зависимостей СПМ шумов исследованного нами ТЭ. С ее помощью впервые удалось вычислить амплитуды электрошумовых источников и

построить их зависимость от постоянного нагрузочного тока ТЭ. Эти зависимости линейны в кинетической и омической областях вольтамперной кривой работы катода ТЭ. Большой практический интерес представляет исследование эволюции таких зависимостей в ходе старения ТЭ. На наш взгляд именно амплитуды электрошумовых источников могут являться количественными индикаторами состаренности тестируемого химического источника тока. По имеющимся у нас практическим результатам, предложенная модель может быть использована также для моделирования и описания электрохимических шумов химических источников тока других типов, например литиевых аккумуляторов и первичных батарей.

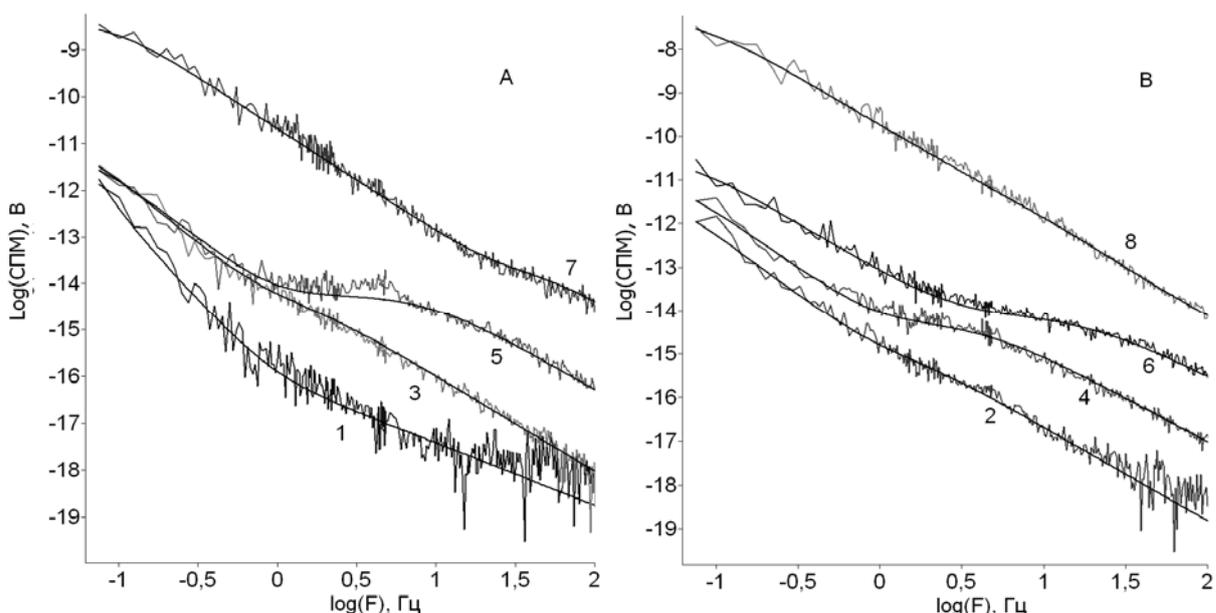


Рис.1. Результаты аппроксимации экспериментальных частотных зависимостей СПМ шумов ТЭ расчётными модельными кривыми для разных нагрузочных токов 1-8.

Литература

- [1] V. A. Tyagai «Faradaic noise of complex electrochemical reactions», *Electrochim. Acta*, 16, 1647-1654, (1971).
- [2] S. Martemianov, N. Adiutantov, Yu. K. Evdokimov, L. Madier, F. Maillard, and A. Thomas, «New methodology of electrochemical noise analysis and applications for commercial Li-ion batteries», *J. Solid. State Electrochem.*, 19, 2803-2810, (2015).
- [3] E. A. Astafev, A. E. Ukshe, R. A. Manzhos, Yu. A. Dobrovolsky, S. G. Lakeev, and S. F. Timashev «Flicker noise spectroscopy in the analysis of electrochemical noise of hydrogen-air PEM fuel cell during its degradation», *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 1742-1754, (2017).
- [4] Е. А. Астафьев «Универсальный прибор с высоким разрешением для измерения электрохимических шумов», *ИТЭ*, 1, 151-152, (2018).
- [5] E. A. Astafev, A. E. Ukshe, E. V. Gerasimova, Yu. A. Dobrovolsky, R. A. Manzhos, «Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads», *J. Solid. State Electrochem.*, DOI 10.1007/s10008-018-3892-4.

Особенности технологии изготовления трехслойных керамических пластин твердого электролита размерами 100x100 мм толщиной менее 150 мкм из порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ отечественного производства

О.Ю. Задорожная^{1,2}, Ю.К. Непочатов¹, О.В. Тиунова²

¹АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», 630049, Новосибирск, Красный проспект, 220

²Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, 634050, Томск, проспект Ленина, 30

Features of production technology of 3-layers ceramic electrolyte with dimensions 100x100 mm and thickness not exceeding 150 μm made of domestic 6ScSZ and 10Sc1YSZ powders

O.Yu.Zadorozhnaya^{1,2}, Yu. K. Nepochatov¹, O.V. Tiunova²

¹NEVZ-Ceramics Joint Stock Company, 630049, Novosibirsk, Krasny avenue, 220

²National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30

e-mail: olgazador@mail.ru

Оксид циркония, стабилизированный иттрием и скандием (ScYSZ), является наиболее распространенным материалом электролита для топливных элементов. Допирование ZrO_2 небольшим количеством (3 ± 10 мол. %) оксидов двухвалентных или трехвалентных РЗЭ стабилизирует кубическую фазу, имеющую структуру флюорита, что приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий и высокой ионной проводимости [1]. Трехслойная структура пластин твердого электролита обеспечивает повышенную прочность.

Наиболее важным критерием при изготовлении твердого электролита является получение высокоплотной структуры с минимальной открытой пористостью. Пленочное литье - метод, позволяющий получить тонкие керамические пластины большой площади с точными допусками размеров и с низкой степенью шероховатости поверхности [2], с однородной микроструктурой керамики и высокой плотностью [3].

Настоящая работа направлена на изучение влияния подготовки исходных порошков, реологии суспензии, структуры "зеленой" ленты и режимов обжига на плотность и микроструктуру пластин 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ размерами 50x50x0,15 мм и 100x100x0,15 мм. Для проведения работы использовали порошки 6ScSZ и 10Sc1YSZ производства АО «Неохим» (Россия) со средним размером частиц 0,4 мкм.

Выявлена необходимость дополнительной термообработки исходных порошков до температуры 800-1000 °С с целью снижения их удельной поверхности для получения шликера с заданными реологическими характеристиками. Получение однородной структуры пластин возможно при низкой степени агломерации порошков и высокой степени однородности и стабильности шликера. Установлено, что при одинаковой рецептуре шликеры из порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ имеют различную реологию. Наиболее оптимальными реологическими характеристиками обладает шликер 6ScSZ, что приводит к получению при литье и сушке бездефектной ленты с однородной структурой.

На рис. 2 представлена микроструктура спеченных трехслойных пластин 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ размерами 100x100x0,14 мм, изготовленных из порошков без предварительной термообработки и порошков, прокаленных при 800-1000 °С.

Микроструктура пластин, изготовленных из порошков без предварительной термообработки, более плотная, содержит меньше пор.

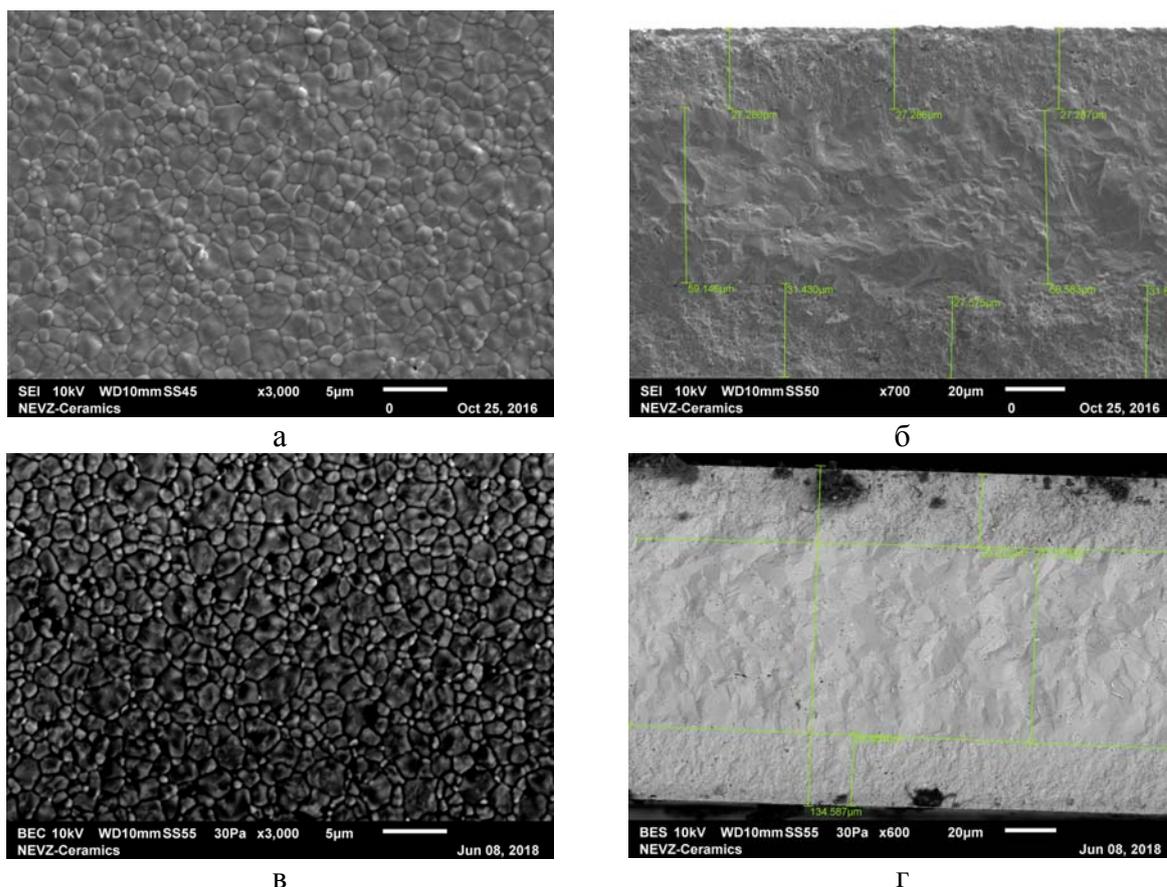


Рисунок 2. Микроструктура пластин 6ScSZ/10Sc1YSZ/6ScSZ: а, б – поверхность и поперечный срез пластины из порошков без прокаливания; в, г - поверхность и поперечный срез пластины из порошков, прокаленных при 1000 °С

Разработанная технология позволяет получить газоплотные плоскопараллельные пластины плотностью 5,7 г/см³ размерами до 100x100 мм толщиной менее 150 мкм.

Литература

- [1] Amit Mukherjee, B. Maiti, A. Das Sharma, R.N. Basu, H.S. Maiti «Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilised zirconia» *Ceramics International*, N 27, pp. 731-739 (2001).
- [2] J.J. Thompson «Forming thin ceramics», *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, N 42, 480-481, (1963).
- [3] T. Chartier, J.L. Benson, P. Boch «Mechanical properties of ZrO₂-Al₂O₃ laminated composites» *Advances in Ceramics*, Vol. 24(B), Science and Technology of Zirconia III, American Ceramic Society, pp. 1131-1138 (1988).

Опыт создания отечественного увлажнителя воздуха для батарей твердополимерных топливных элементов киловаттного класса

А.С. Коротков, С.А. Живулько

*ФГУП «Крыловский государственный научный центр» филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии»,
196128, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6*

Experience in creating a national air humidifier for solid polymer fuel cell batteries of kilowatt class

A.S. Korotkov, S.A. Zhivulko

*FSUE Krylov State Research Centre, Ship Electrical Engineering and Technology Research Institute (SET RI) Branch,
196128, St. Petersburg, Blagodatnaya, 6*

e-mail: akorotkovru@gmail.com

При разработке энергоустановок с батареями твердополимерных топливных элементов важной задачей является обеспечение повышенной эффективности, в том числе при помощи возврата в цикл низкопотенциального тепла. Для решения этой задачи филиалом «ЦНИИ СЭТ» был разработан конденсатор-увлажнитель воздуха (КУВ), предназначенный для передачи тепла и паров воды от выходящего из батареи топливных элементов (БТЭ) горячего влажного воздуха к поступающему из окружающей среды холодному не увлажненному воздуху через газоплотную мембрану (см. рисунок 1). Передача тепла и паров воды через мембрану осуществляется за счет механизмов теплопроводности, конденсации и испарения воды на поверхностях мембраны и диффузии молекул воды сквозь мембрану.

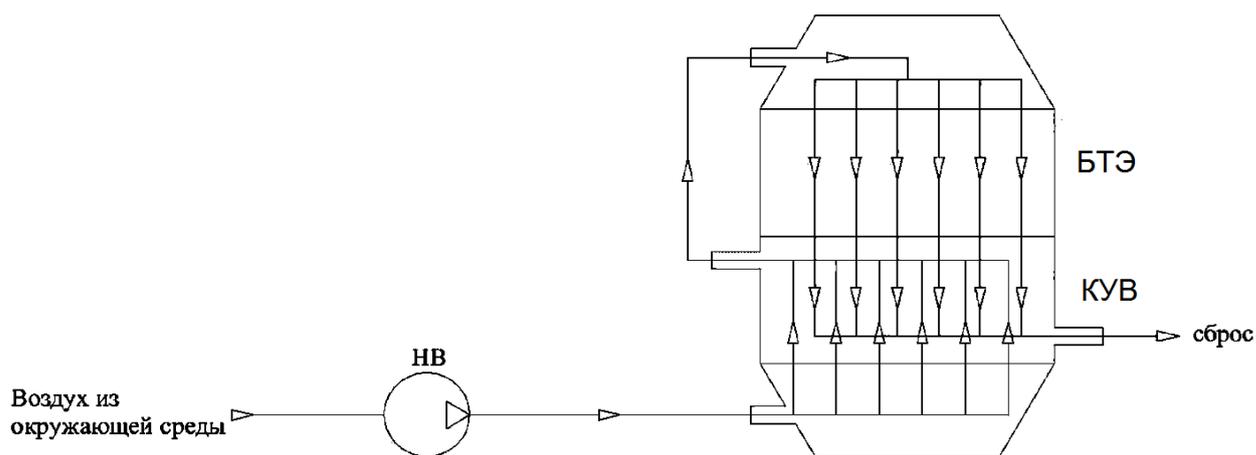


Рисунок 1 - Принципиальная схема работы КУВ

Энергетические расчеты показывают, что включение КУВ в состав БТЭ повышает ее КПД на величину не менее 4 %.

Для реализации процесса рекуперации тепла и влаги была предложена конструкция КУВ пластинчатого типа с применением газоплотной протонообменной мембраны, способная обеспечить работу БТЭ номинальной мощностью 5 кВт.

Конструкция разработанного КУВ обеспечивает возможность его непосредственного присоединения к батарее топливных элементов за счет идентичных габаритных и присоединительных размеров, при этом исключается необходимость их трубной обвязки. Присоединение производится с помощью фланцев, которые обеспечивают герметичность сборки.

Так как основным элементом КУВ является тепломассопередающая мембрана, то основной сложностью на пути проектирования КУВ был поиск подходящего по техническим требованиям материала мембраны.

В результате проведенного поиска для создания образца на первом этапе работ была выбрана мембрана Nafion R212. Данная мембрана сочетает в себе высокие тепломассопередающие характеристики, газоплотность и прочность. Также эта мембрана не содержит в себе вредных для батареи топливных элементов примесей, а изменение ее линейных размеров минимальны. Совокупность указанных характеристик соответствует требованиям, предъявляемым к мембранам топливных элементов, в которых, как правило, применяются мембраны этого типа. Применительно к КУВ такие характеристики являются избыточными, что приводит к удорожанию конструкции и необходимости подбора других гидрофильных паро- и водопроницаемых материалов в качестве мембраны. В настоящее время производится анализ отечественного и зарубежного рынка, продолжается поиск подходящих для КУВ материалов.

Подвод и отвод воздуха к КУВ производится через патрубки, расположенные на крышках и боковых стенках, обеспечивающих параллельную раздачу сред. Нагрев КУВ производится за счет отработанного влажного воздуха из батареи топливных элементов. Герметичность КУВ по отношению к внешней среде и внутренняя герметичность между полостями обеспечивается клеящим слоем.

Гидравлические потери КУВ составили 3-4 кПа при расходе 100 нм³/ч. Для сравнения полученных результатов испытанного макета КУВ были произведены испытания американского аналога КУВ фирмы «PermaPure» FC600 в тех же условиях. По гидравлическим характеристикам, теплофизическим свойствам на низких расходах и температурах точек росы значимой разницы между изделиями выявлено не было.

Настоящий макет КУВ разрабатывался для работы совместно с БТЭ, но как показывают маркетинговые исследования, область его применения может быть гораздо шире. Возможно создание системы вентиляции промышленных, бытовых и жилых помещений с рекуперацией тепла и влаги на основе тепломассообменного аппарата КУВ с полимерными влагопередающими мембранами. Преимущество данной системы вентиляции перед традиционными системами обогрева и вентиляции заключается в обеспечении климатических условий воздушной среды в обитаемых помещениях с значительно более низкими энергозатратами.

На данный момент ведутся работы по оптимизации конструкции КУВ, которые позволят снизить себестоимость готового изделия и повысят его технологичность.

Применение топливных элементов в гибридных энергоустановках в удалённых регионах

О.Г. Лосев¹, А.С. Григорьев¹, Д.А. Мельник¹, С.А. Григорьев²

¹ НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
² НИУ «МЭИ», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14

Application of fuel cells in hybrid power plants in remote regions

O.G. Losev¹, A.S. Grigoryev¹, D.A. Melnik¹, S.A. Grigoryev²

¹Research Center "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, pl. Academician Kurchatov, 1
²National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 14, Krasnokazarmennaya st., 111250 Moscow, Russia

e-mail: Losev_OG@nrcki.ru

Для развития Сибири и Дальнего Востока России достаточно часто требуются автономные гибридные энергоустановки с выходной мощностью киловаттного уровня, сочетающие возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и электрохимические топливные элементы [1], [2].

Одной из главных задач надежной работы энергоустановок на основе ВИЭ является обеспечение бесперебойного питания в периоды отсутствия солнца и ветра и, соответствующее климатической зоне исполнение, обеспечивающее надежную работу энергоустановки [3], [4]. Курчатовским институтом ведутся активные проработки в направлении использования топливных элементов (ТЭ) на спиртах, водороде, сжиженном и природном газе в качестве источников дополнительной электрической и тепло генерации, так и в направлении применения систем накопления электроэнергии, в том числе и в рамках водородного цикла.

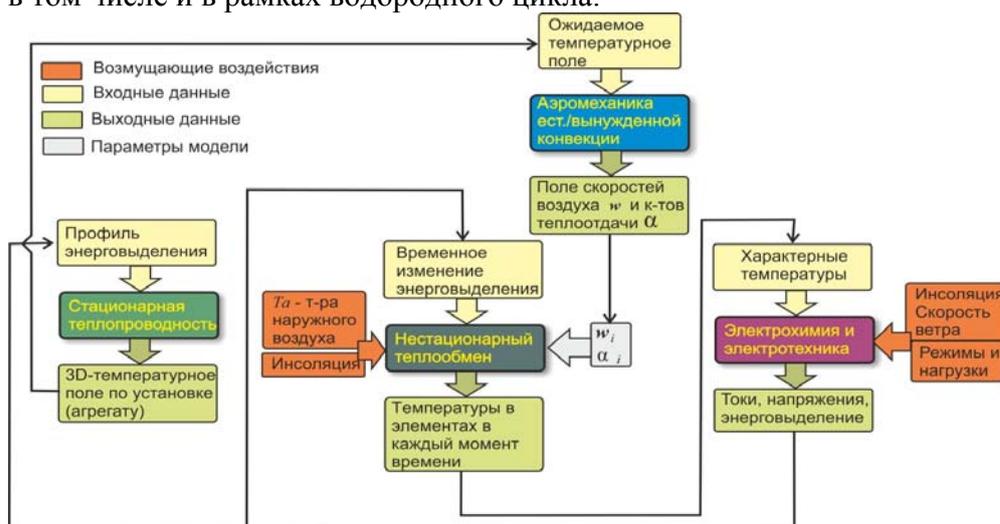


Рисунок 1. Входные и выходные параметры для моделирования тепловых процессов

Для оптимизации конструкции и характеристики энергоустановки с точки зрения климатического исполнения создана математическая модель, позволяющая моделировать тепловые процессы.

Основные технические характеристики энергоустановок НИЦ «Курчатовский институт»:

- Максимальная выходная электрическая мощность: 24 кВт;
- Максимальный ток полезной нагрузки: постоянный, 50 А;
- Выходное напряжение постоянного тока: до 480 В;
- Климатическое исполнение автономных энергоустановок М по ГОСТ 15150-69, при этом диапазон рабочих температур составляет от минус 40°С до +40°С.

Следует отметить, что данные системы являются модульными и легко масштабируются, обеспечивая требуемый уровень производительности. В частности, с использованием разработанных энергоустановок могут быть созданы станции зарядки электротранспорта (медленного и быстрого типа).

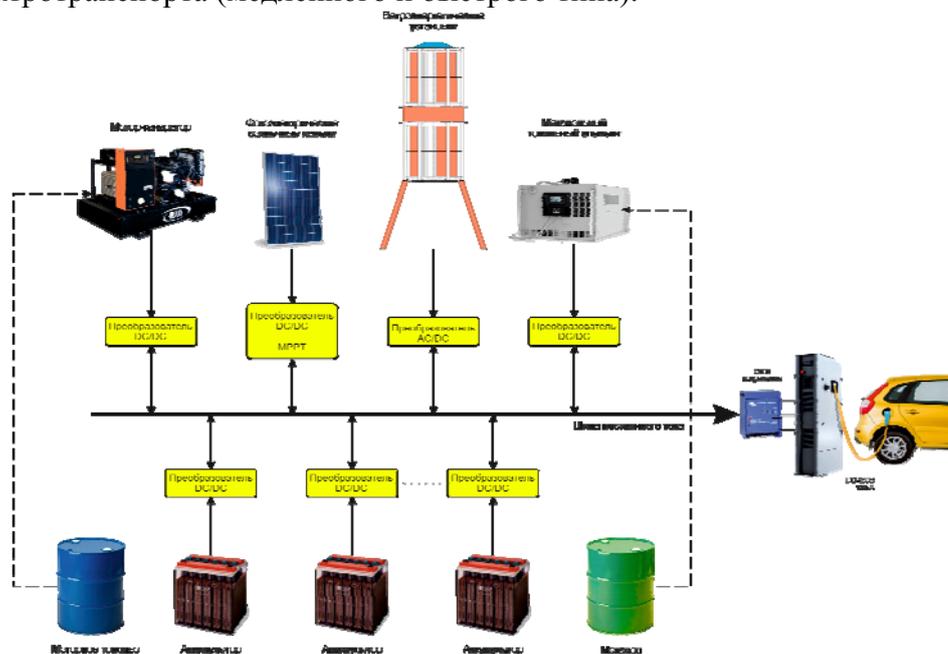


Рис.2. Структура автономной системы электропитания с использованием возобновляемых источников энергии и топливных элементов

Для энергоснабжения станции медленной зарядки электротранспорта мощностью 3 кВт [5] могут быть использованы энергоустановки № 3 (см. Таблицу 1).

Несомненной актуальностью в линейке ведущихся разработок характеризуются энергоустановки высокой мощности, предназначенные для станций быстрой зарядки электротранспорта и позволяющие зарядить аккумуляторную батарею транспортного средства до 80% емкости за время до получаса.

Таблица 1. Технические характеристики линейки созданных энергоустановок

№ п/п	Комплектация энергоустановки	Пиковая мощность солнечных батарей	Мощность ветрогенератора при скорости ветра 13 м/с	Ёмкость АБ	Мощность ТЭ
1	Серийная одноблочная типовая	1200 Вт	790 Вт	16 кВт*ч	500 Вт
2	Одноблочная с удвоенной мощностью	2400 Вт	1100 Вт	32 кВт*ч	1000 Вт
3	2-х блочная с удвоенной мощностью	4800 Вт	2100 Вт	64 кВт*ч	2000 Вт

В качестве резервного источника питания выбран ТЭ, с прямым окислением метилового спирта.

Несмотря на этот определённый проигрыш водородному топливу по удельной мощности, в метанольных и этанольных ТЭ (не более 0,3 и 0,1 Вт/см² соответственно, против 1,5 Вт/см² в водородных топливных элементах), жидкие спирты имеют ряд преимуществ в случае, когда массогабаритные характеристики энергоустановки не выходят на первый план, в частности, при их стационарном наземном базировании и уровне мощности от нескольких десятков до нескольких сотен ватт. Так, жидкие спирты легко хранить и транспортировать в обычной таре, отсутствуют утечки при их хранении. Достигнутый в коммерчески доступных на российском рынке зарубежных разработках уровень мощности отдельных ТЭ составляет сегодня 500 Вт – 5 кВт в одном серийном модуле / блоке, что является приемлемым для ряда указанных выше областей применения [6], [7].

Важным преимуществом применения ТЭ в составе энергоустановок является возможность наращивания их энергогенерации путем подсоединения дополнительных ёмкостей со спиртом. Также преимуществом таких энергоустановок по отношению к традиционным двигателям внутреннего сгорания является их простота в эксплуатации и техническом обслуживании, а также отсутствие шума, движущихся механических узлов и токсичных выхлопных газов

Работа проводится при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии №14.604.21.0164 от 26.09.2017 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0164).

Литература

- [1] A.S. Grigoriev, V.V. Skorlygin, S.A. Grigoriev, D.A. Melnik, M.N. Filimonov «A Hybrid Power Plant Based on Renewables and Electrochemical Energy Storage and Generation Systems for Decentralized Electricity Supply of the Northern Territories» *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 1822 – 1830, doi: 10.20964/2018.02.54
- [2] Anatole Boute «Off-grid renewable energy in remote Arctic areas: An analysis of the Russian Far East» *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 59 (2016) 1029–1037
- [3] Варнавин А.П., Васин С.Е., Григорьев А.С., Каплар Е.П., Королёв А.В., Мельник Д.А., Люкайтис В.Ю., Пахлов С.В., Степанов О.Л., Четвёркин Г.К. «Автономные системы электроснабжения для локальных потребителей, расположенных в Арктической зоне России» // Сборник докладов V международного форума «Арктика: Настоящее и будущее» 7-9 декабря 2015 г., Россия, С.Петербург, стр. 232-243.
- [4] А.С. Григорьев, А.В. Королев, Д.А. Мельник. «Автономные локальные системы электроснабжения на основе возобновляемых источников энергии». Доклад на IV Международном форуме технологического развития ТЕХНОПРОМ - 2016 г. Новосибирск 9-10 июня 2016 года.
- [5] Электронный ресурс URL:
http://npp-energy.ru/uploads/catalog/pdf/charging_stations_ru.pdf
- [6] Электронный ресурс URL: <https://www.horizonfuelcell.com/telecom-ups>
- [7] Электронный ресурс URL: <https://www.efoy-pro.com/page/efoy-pro-12000-duo>

Развитие автономной энергетики в рамках Арктической программы МФТИ

Ю.В.Васильев¹, Д.А.Агарков^{1,2}, С.И.Бредихин^{1,2}, Н.А.Ерина¹, Ю.И.Кудряшов¹, Т.Л.Кулова¹, В.М.Негримовский¹, В.Г.Николаев¹, И.Л.Озерных¹, Д.А.Семенов¹

¹МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9
²ИИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

Development of autonomous power engineering for MIPT Arctic program

Yu.V.Vasiliev¹, D.A.Agarkov^{1,2}, S.I.Bredikhin^{1,2}, N.A.Erina¹, Yu.I.Kudryashov¹, T.L.Kulova¹, V.M.Negrimovskiy¹, V.G.Nikolaev¹, I.L.Ozernikh¹, D.A.Semenko¹

¹Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Institutskiy lane, 9
²Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan str., 2

e-mail: vasiliev_george@mail.ru

Проблема автономного энергоснабжения изолированных автономных объектов стоит крайне остро для государств, обладающих труднодоступными районами без доступа к централизованной энергетической сети [1]. Московский физико-технический институт в рамках работ Центра автономной энергетики (ЦАЭ) Института арктических технологий занимается вопросами энергоснабжения обитаемых и необитаемых опорных пунктов в Арктическом регионе Российской Федерации. Общая концепция организации энергетической системы показана на рисунке 1.

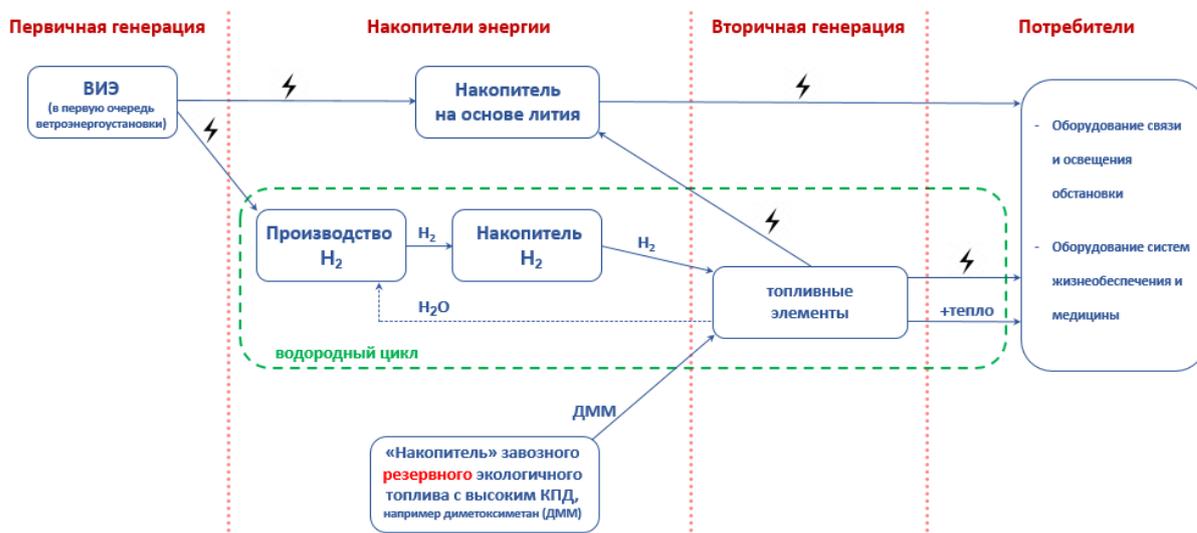


Рисунок 1 – общая концепция организации автономной энергетической системы для опорного пункта в Арктическом регионе России

В рамках текущей концепции системы энергоснабжения предполагается значительное снижение завода топлива вплоть до отказа от него за счет использования возобновляемых источников энергии, в первую очередь – ветроэнергостановки. В рамках работ ЦАЭ будет проведена разработка и создание опытных образцов ветрогенераторов, в том числе в арктическом исполнении, на их базе будет построена первичная генерация электроэнергии.

Накопление избыточной энергии во время благоприятной ветровой обстановки будет реализовано с использованием различных технологий в зависимости от времени

хранения. Хранение количества электроэнергии, необходимого для энергоснабжения объекта на временах порядка суток, будет реализовано на базе технологии накопителей на основе лития. Для случая более длительного хранения будет использована система производства водорода с использованием первичной электроэнергии и электролизных генераторов водорода. Полученный в результате водород будет запасаться в жидких органических носителях, таких как пара толуол-метилциклогексан и другие.

Вторичная генерация электроэнергии и тепла во время ветровых штелей и штормов будет реализована на базе технологии твердооксидных топливных элементов, позволяющих превратить водород обратно в электроэнергию и тепловую энергию с высоким коэффициентом полезного действия. В случае исчерпания запасов водорода для энергоснабжения будет использоваться накопитель резервного экологически чистого топлива (например, метилциклогексан).

Основные потребители электрической и тепловой энергии в опорном пункте – оборудование связи и освещения обстановки, а также оборудование систем жизнеобеспечения и экстремальной медицины.

Ниже приводится более детальное описание задела МФТИ и организаций-партнеров, а также планов разработки по отдельным технологиям, используемым в указанной энергетической системе. В области разработки ветрогенератора ставится задача создания установки номинальной мощностью около 100 кВт в арктическом исполнении по ГОСТ 25650-83, работающей в составе автономного энергокомплекса, включающего ВЭС из 3–5 АркВЭУ, систему аккумулирования энергии и автоматизированную систему управления и распределения энергии с учетом нагрузки. Перед указанной установкой ставятся следующие задачи:

- постоянная (круглогодичная) выдача мощности в диапазоне от 70 до 100 кВт по заданным графикам нагрузки, в т.ч. покрывая возможные ветровые затишья и штели длительностью до двух недель;
- надежная и эффективная работа АркВЭУ в ветро-климатических условиях Арктики (экстремально низкие температуры до -65°C , влажность в прибрежных районах до 100 % и высокая вероятность дефицита точки росы менее 1°C , буревые условия и шквальный ветер в трехсекундных порывах до 60 м/с, метели, высокая вероятность обледенения и снегоотложения на элементах ВЭУ, низкая и нулевая видимость, снеговой покров до двух метров и более, высокая вероятность туманов);
- рабочий технический ресурс при своевременной замене изнашивающихся частей и капитальном ремонте – не менее 20 лет;
- наличие доступа технических специалистов к рабочим элементам АркВЭУ, включая средства подъема и доступа к гондоле; межремонтный период при средней нагрузке на отказ – не менее 9 месяцев (6 600 ч);
- возможность строительно-монтажных работ по возведению АркВЭУ в сложных геологических, инфраструктурных и климатических условиях.

В области накопителей на основе лития ставится задача разработки полной технологии создания систем от исходных материалов. Ожидаемые результаты:

- стационарные накопители, интегрируемые с любыми типами генераторов;
- батареи портативной техники арктического назначения (морской, наземной, авиационной) российского производства;
- автоматическая система контроля, управления и защиты;
- разработка опытного образца накопителя 250 Вт·ч/кг NMC/NCA Li-ion;
- разработка конструктива каркасов из композиционных материалов;
- пилотные испытания в арктических условиях;

- разработка опытного образца накопителя с улучшенными характеристиками по энергетике ($> 300 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$) и увеличенным ресурсом;
- применение взаимозаменяемых комплектующих российского производства с высокой степенью унификации.

В части хранения водорода в жидких органических носителях ведется разработка катализаторов и оптимизация процесса гидрирования толуола. На текущий момент определены составы и рецептуры приготовления Pt- и Ni-катализаторов гидрирования толуола с высокой селективностью, оптимизированы температурные режимы реакции гидрирования для каждого типа катализатора. Также ведется разработка катализаторов и оптимизация процесса дегидрирования метилциклогексана: определены рецептуры приготовления Pt-, Rh- и Pd- катализаторов дегидрирования метилциклогексана, достигнута селективность по толуолу до 96%, оптимизированы температурные режимы реакции дегидрирования для каждого типа катализатора.

Твердооксидные топливные элементы были выбраны в качестве базовой технологии для вторичной генерации по причине высокого коэффициента полезного действия, когенерации электроэнергии и высокопотенциального тепла, а также мультитопливности. Крайне важным преимуществом ТОТЭ перед другими технологиями генерации также являются высокий срок службы – до 30-40 тысяч часов, а также длительный межсервисный интервал – свыше 10 тысяч часов. Стратегическим партнером в области технологии ТОТЭ является ИФТГ РАН (г. Черноголовка, Московская область), базовая организация МФТИ. На текущий момент разработана технология изготовления единичных ячеек ТОТЭ (20-25 Вт): запатентована трехслойная конструкция мембран анионного проводника (гибкие механически прочные, с высокой анионной проводимостью); оптимизирован температурный режим формирования многослойных электродов за один цикл высокотемпературного отжига; разработана конструкция многослойных электродов с градиентным составом и микроструктурой (трехслойный катод и четырехслойный анод). В части батарей ТОТЭ мощностью 500–600 Вт запатентована конструкция биполярных и концевых токовых коллекторов; разработана эскизная конструкторская документация на батарею; отработана технология нанесения проводящих защитных покрытий; собраны и испытаны шесть батарей. Также был изготовлен экспериментальный образец энергетической установки мощностью 2 кВт: разработана эскизно-конструкторская документация ЭУ; собран и испытан на автоматизированном стенде экспериментальный образец ЭУ, работающей на природном газе. На горизонте трехлетнего цикла МФТИ планирует разработку энергетической установки мощностью 5 кВт по электрической энергии и 5 кВт по тепловой энергии.

Основные задачи НИОКРов и ожидаемые результаты на 2018-2020 годы:

- демонстратор ЭУ на ТОТЭ мощностью 2 кВт, использующий водород в качестве топлива;
- демонстратор топливного процессора для преобразования диметоксиметан (ДММ) в синтез-газ, пригодный для использования в батарее ТОТЭ;
- макет ЭУ мощностью 3 кВт, использующей в качестве топлива ДММ;
- использование инновационного топливного процессора, производящего безазотный синтез-газ;
- длительные ресурсные испытания макета ЭУ, в том числе в условиях Арктики;
- разработка ЭУ суммарной мощностью 10 кВт.

В перспективной энергетической системе будут применены автоматические системы управления автономными гибридными системами электроснабжения (АГСЭ) с использованием сетевых устройств (портов, хабов, роутеров) для балансирования

мощности, разгрузки генерации и повышения ее эффективности. Основные компоненты будущей системы:

- порты свободного ввода-вывода мощности генераторов/приемников реализуют функцию виртуальной синхронной машины (VSM) с маховиком со встроенными фильтрами Ramp gate;
- опорный накопитель реализуют функцию прямого мониторинга динамики собственной балансирующей мощности АГСЭ;
- балансирующий накопитель реализуют функцию регулирования динамики собственной балансирующей мощности (адаптивная виртуальная инерция);
- мультиагентная система управления АГСЭ.

Общий вид будущего опорного пункта в Арктическом регионе Российской Федерации показан на рисунке 2.



Рисунок 2 - Общий вид будущего опорного пункта в Арктическом регионе Российской Федерации

Литература

[1] Oystein Ulleberg, Torgeir Nakken, Arnaud Ete “The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools” *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1841-1851 (2010).

Выбор вида топливного элемента для мобильной аппликации с целью применения в продукции ПАО "КАМАЗ"

Ф.А. Шайхатдинов, А.Н. Трапезников

*Научно-технический центр ПАО «КАМАЗ», 423800, республика Татарстан,
г. Набережные Челны, Транспортный проезд 70*

Selection of the type of fuel cell for mobile applications for use in the products of PJSC "KAMAZ"

F.A. Shaikhatdinov, A.N. Trapeznikov

*Scientific and Technical Center of PJSC "KAMAZ", 423800, Republic of Tatarstan,
Naberezhnye Chelny, Transport fares 70*

Ключевые слова

Топливный элемент, транспортное средство, грузовой автомобиль, электромобиль, SOFC, SOFC MSC, силовая установка, расширитель пробега.

Компания КАМАЗ активно занимается разработками электромобилей для сегмента грузовых и пассажирских перевозок (электрогрузовики и электробусы) и преследует цель предложить потребителю комфортный, надежный, экологичный продукт. Массовая эксплуатация транспортного средства в 100% электрическом исполнении (**Battery Electric Vehicle – BEV**) представляется недостаточно эффективным. К этому ведут несколько факторов, причин: необходимость запаса энергии в аккумуляторах в достаточном количестве вынуждает использовать в конструкции транспортного средства эффективные батареи. При этом они либо очень тяжелые, либо очень дорогие, что может повысить снаряженную массу автомобиля или его стоимость. Возможен вариант с использованием более дешевых и легких аналогов аккумуляторных батарей, ведущих к снижению массы транспортного средства и его стоимости, но при этом уменьшится запас хода без подзарядки. Также необходимо учесть такие факторы, как стоимость электроэнергии и нагрузка на электросети в процессе зарядки батарей транспортного средства. Даже если проводить «медленную» зарядку ночью, когда тариф снижен – нагрузка на электросети и стоимость такой «заправки» должна снизиться несущественно, по сравнению с дневной зарядкой. Дополнительно, необходимо решить вопрос с постройкой инфраструктуры эффективных энергостанций для зарядки электрического транспорта.

Поэтому более предпочтительны гибридные электромобили с возможностью подзарядки от внешнего источника тока и с установкой расширителя пробега. В качестве подобной установки расширителя пробега может использоваться двигатель внутреннего сгорания или топливные элементы.

Среди всего многообразия топливных элементов, в качестве мобильной аппликации в транспортных средствах более распространены топливные элементы двух видов: 1) с полимерной мембраной; 2) с твердым электролитом. Первые в качестве исходного топлива потребляют чистый водород, быстро выходят на номинальный режим работы, но требуют топливо высокой степени очистки от примесей. Вторые могут использовать любое углеводородное топливо, имеют максимально возможный коэффициент полезного

действия среди всех видов топливных элементов, но имеют длительное время первоначального запуска.

Для коммерческих междугородних перевозок в России предпочтительнее топливные элементы с твердым электролитом (SOFC), благодаря независимости от стационарных водородных станций и широкой сети заправочных станций различными видами углеводородного топлива (дизельное, бензиновое, газообразное).

В качестве примеров применения топливных элементов в транспортных средствах - это легковые автомобили Toyota Mirai, Honda Clarity Fuel Cell, Nissan e-Bio, автобусы Toyota Sora и Van Hool, грузовой автомобиль для компании FedEx (проект Workhorse Group и Plug Power), грузовой автомобиль Peterbilt и Delphi, грузовой автомобиль Kenworth (Project Portal от компании Toyota), грузовой автомобиль Nikola Motor. Следует отметить, что часть из этих проектов уже реализована в серийное производство электромобилей с топливными элементами, другие образцы проходят дорожные испытания в реальных условиях либо находятся в стадии разработки. В качестве топлива в этих транспортных средствах используется водород в чистом виде или этанол.

Новые исследования и технологии позволили улучшить показатели твердооксидных топливных ячеек: снизить габариты, рабочую температуру, время выхода на номинальный рабочий режим и повысить удельную мощность. Такими характеристиками обладают твердооксидные топливные элементы с металл-поддерживающей структурой (SOFC MSC). Работами по этим видам твердооксидных ячеек занимаются в Соединенных Штатах Америки, Дании, Германии, Австрии, Швеции, Англии и других странах.

Интерес компании КАМАЗ к топливным элементам по следующим причинам: топливные элементы в электрических автомобилях позволят улучшить окружающую экологию, повысить эффективность перевозок. Благодаря масштабируемости технологии сборки топливных элементов возможно получить вспомогательную энергоустановку различной мощности. Активно работая в этой наукоемкой области, компания приобретет новые и уникальные компетенции и опыт.

Как показывает мировая практика в настоящее время стоимость электрических транспортных средств высока. Необходимы меры государственной поддержки и стимулирования покупки таких автомобилей, в том числе и с помощью финансовых инструментов. Благодаря действующим государственным субсидиям, согласно постановлениям правительства Российской Федерации № 667 и 817, потенциальный покупатель электромобиля, оснащенного энергоустановкой на топливных элементах, и использующей в качестве топлива метан, имеет возможность приобрести его по сниженной цене.

В настоящее время КАМАЗ поставил себе цель разработать и испытать опытный образец грузового автомобиля с установкой на топливных элементах в качестве расширителя пробега и вспомогательной силовой установки к 2021 году.

Исследование и разработка твердо-оксидных и протонно-керамических электрохимических устройств в ИВТЭ УрО РАН

М.В. Ананьев

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, Екатеринбург,
Свердловская обл., ул. Академическая, д.20*

Study and Development of Solid-Oxide and Protonic Ceramic Electrochemical Devices in IHTE UB RAS

M.V. Ananyev

*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620990, Yekaterinburg,
Sverdlovskaya oblast, ul. Akademicheskaya, 20*

e-mail: amv@ihte.uran.ru

Твердо-оксидные электрохимические устройства (топливные элементы, электролизеры, насосы, сенсоры) имеют множество применений в водородной и распределенной энергетике. В Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) в отделе электрохимии твердого тела ведутся систематические исследования функциональных материалов, процессов в твердо-оксидных электрохимических устройствах, разрабатываются конструкция и дизайн топливных элементов, электролизеров, электрохимических кислородных насосов и датчиков на кислород- и водородсодержащие компоненты газовой фазы. Отдельное внимание уделяется исследованию и испытанию материалов и электрохимических систем в условиях длительных испытаний с целью выявления основных причин, вызывающих деградацию твердо-оксидных электрохимических устройств. В докладе показаны примеры основных направлений работы в Институте, а также результаты прикладных разработок в области создания электрохимического генератора на твердо-оксидных топливных элементах.

В последние годы внимание исследователей направлено на протонно-керамические электрохимические устройства, в которых в качестве ионпроводящей мембраны используется оксидный протонный электролит. Привлекательность использования протонных оксидных электролитов обусловлено несколькими факторами: 1) приемлемый уровень протонной проводимости достигается в температурном интервале 500–700 °С, что заметно ниже по сравнению с кислород-ионными электролитами; 2) возможность прямой подачи углеводородного топлива в протонно-керамический топливный элемент, благодаря отводу водорода через протонный электролит из анодного пространства; 3) более низкий уровень деградации функциональных материалов; 4) более высокий КПД. На данный момент наиболее перспективными к применению протонными электролитами рассматриваются оксиды на основе церато-цирконата бария и скандата лантана. Нами подобраны соответствующие совместимые материалы для электродов, интерконнекторов, стеклогерметиков. Разработанные в Институте для твердо-оксидных топливных элементов технологии формирования единичных элементов и способы сочленения единичных элементов в батарею адаптированы к использованию функциональных материалов для протонно-керамических топливных элементов. В докладе показаны основные достижения ИВТЭ УрО РАН в направлении протонпроводящих материалов и электрохимических устройств на их основе.

Исследования и разработки батарей твердооксидных топливных элементов в ИФТТ РАН

С.И. Бредихин

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Design and investigation of SOFC batteries at the Institute of Solid State Physics Russian academy of Sciences

S.I. Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyayn, 2

e-mail: bredikh@issp.ac.ru

Современная тепловая электроэнергетика базируется на так называемых электромеханических способах преобразования энергии — в них тепловая энергия сгорания топлива преобразуется в механическую энергию вращения, которая в электрогенераторе превращается в электрическую. Альтернативой электромеханическим преобразователям (ЭМП) являются относящиеся к способам прямого преобразования энергии топливные элементы (ТЭ) — электрохимические устройства, использующие водород, моноксид углерода либо углеводородные топлива (газообразные и жидкие), а также кислород воздуха для выработки электрической энергии. Процесс производства электроэнергии в топливных элементах значительно более эффективен, чем в ЭМП сопоставимой мощности. Кроме того, в ТЭ нет движущихся частей и минимизирована роль сжигания топлива, что делает процесс бесшумным и экологически чистым.

На сегодняшний день не известна более эффективная технология преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию, чем твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Энергетические установки на ТОТЭ обладают рядом важных преимуществ. КПД таких систем по электрической энергии достигает 60%, а при использовании гибридных систем с газовыми турбинами, позволяющими использовать энергию выходящих газов, — до 70%. Когенерация электрической и тепловой мощности (например, для отопления помещений) позволяет повысить суммарный КПД до 90%. Отсутствие движущихся частей позволяет энергетическим системам демонстрировать общее время работы до замены батарей на уровне 30-40 тысяч часов (3-5 лет), а межсервисный интервал превышает 10 тысяч часов (более года).

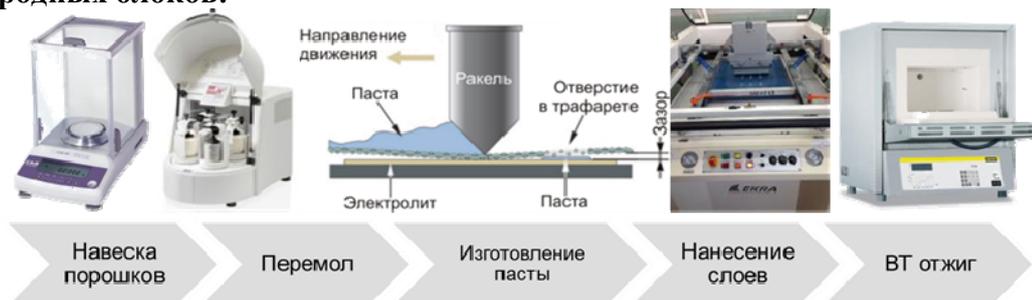
В ИФТТ РАН с 2003 года проводятся систематические комплексные научно-исследовательские и опытно конструкторские работы **целями которых являлось:**

- Разработка лабораторной масштабируемой технологии создания ТОТЭ планарной конструкции.
- Разработка, изготовление и испытания единичных ТОТЭ планарной геометрии размером 100x100 мм с удельной мощностью не менее 250 мВт/см².
- Вариантная проработка конструкции экспериментальной модели батареи из ТОТЭ размером 100x100 мм² мощностью 500 Вт.
- Разработка эскизной конструкторской документации на батарею из ТОТЭ размером 100x100 мм² мощностью 500 Вт.
- Изготовление и испытания батарей ТОТЭ мощностью 500 Вт;

Научно-технологический задел:

- определены оптимальные составы ионных проводников для изготовления мембраны анионного проводника;
- разработана и запатентована трехслойная конструкция мембран анионного проводника, позволяющая получать гибкие механически прочные мембраны с высокой анионной проводимостью;
- разработана конструкция многослойных электродов с градиентным составом и микроструктурой: трехслойный катод и четырехслойный анод;
- оптимизирован температурный режим формирования многослойных электродов за один высокотемпературный отжиг.

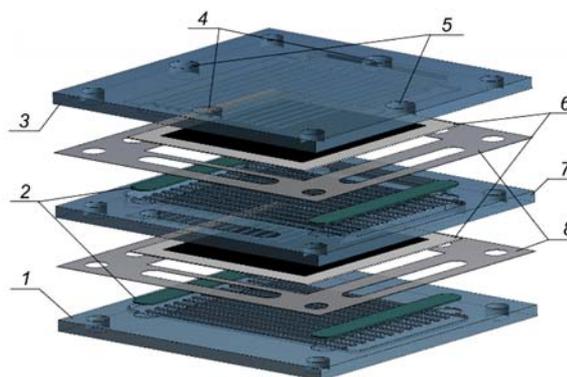
Технологический путь изготовления МЭБ (уровень мембран и мембранно-электродных блоков):

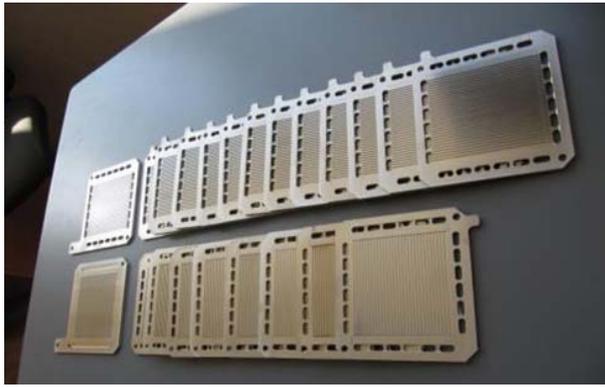


Ni
Ni/10Sc1CeSZ=60/40
Ni/GDC=50/50
GDC
6ScSZ
10Sc1YSZ
6ScSZ
GDC
LSM/GDC=40/60
LSM

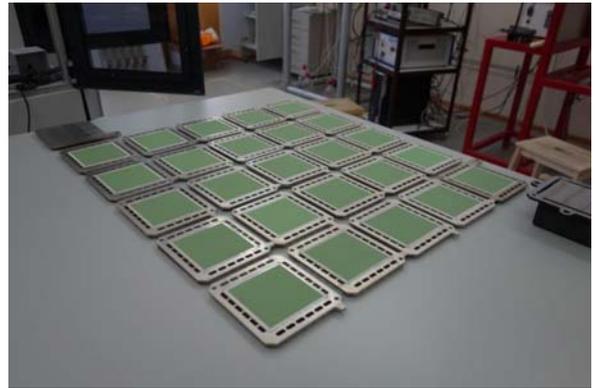


Уровень батарей ТОТЭ Конструкция батареи:

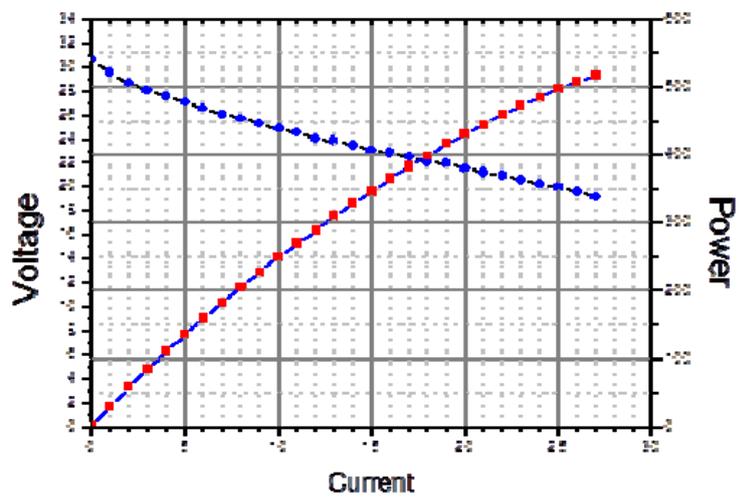




Биполярные токовые коллекторы с защитным покрытием:



Полуэлемент элементы ТОТЭ



Батарея ТОТЭ

Оборудование Bio-Logic для изучения химических источников тока и топливных элементов

Д.В. Шачиков

ЧТУП "ИлПа Тех", Республика Беларусь, 220089, г.Минск, ул.Уманская 54

“Bio-logic” equipment for studying chemical current sources and fuel cells

D.V. Shachikov

PTUE "ИПа-Tech", Belarus, 220089, Minsk, Umanskaya st. 54

e-mail: shachikov@ilpa-tech.ru

Французская компания **Bio-Logic SAS** является одним из ведущих мировых производителей лабораторного оборудования для электрохимических исследований, изучения процессов коррозии, тестирования химических источников тока, топливных ячеек и солнечных батарей, проверки различных датчиков и сенсоров и для многих других видов исследований. Компанией производятся как одноканальные, так и многоканальные потенциостаты/гальваностаты. Одной из главных особенностей приборов является возможность гибкой настройки под конкретный вид исследований. Путем добавления дополнительных внутренних плат или внешних модулей, рабочий ток может достигать 400 А, при подключении плат для измерения малых токов можно проводить измерения в диапазоне до 1 пА с разрешением 76 аА. Уникальные блоки программно управляемой электронной нагрузки позволяют смоделировать различные ситуации, которые могут возникнуть в эксплуатации. Приборы могут подключаться к локальной сети и становятся многопользовательской исследовательской системой с возможностью одновременного проведения до 16 (зависит от типа используемого прибора) различных экспериментов.

FCT-150S и **FCT-50S** - это компактные испытательные станции для топливных элементов, предназначенные для тестирования PEMFC. Основываясь на отзывах наших клиентов, **Bio-Logic** изготовила самую гибкую испытательную станцию на рынке. Компактное шасси включает в себя программируемую электронную нагрузку (250 Вт), схему управления газом и водой (поток, давление и температуру) и сбор данных. Электронная нагрузка использует самую современную технологию и способна достигать очень низких уровней напряжения (практически 0 В) при 150 А (для **FCT-150S**) и 50 А (для **FCT-50S**). В аппаратное и программное обеспечение включен ряд функций безопасности. Для проведения длительных экспериментов, таких как старение топливных элементов, **Bio-Logic** разработала автоматизированный увлажнитель, водяное наполнение и очистку конденсаторной воды, которые управляются программным обеспечением **FC-Lab**.

Также **Bio-Logic SAS** предлагает широкую номенклатуру вспомогательного оборудования для электрохимических исследований (электроды в широком спектре типоразмеров, комплекты ячеек, и т.д.), которое может применяться с потенциостатами других производителей.

ЧТУП "ИлПа Тех" является официальным дистрибьютором **Bio-Logic SAS** в РФ и РБ. Если Вас заинтересовала продукция, мы готовы предоставить в Ваше распоряжение более подробную информацию и ответить на возникшие вопросы.

ЧТУП "ИлПа Тех"

220089, Республика Беларусь, г.Минск, ул.Уманская 54
Тел: +7 (906) 516-30-65, +375 (17) 328-18-02, +375 (29) 626-19-06
Е-mail: info@ilpa-tech.ru

Результаты совершенствования ключевых технологий энергоустановок на твердополимерных и твердооксидных топливных элементах

В.Б. Аваков, И.К. Ландграф

*ФГУП «Крыловский государственный научный центр, филиал «ЦНИИ СЭТ»
196128, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6
mail: i_landgraf@mail.ru*

Results of improvement of key technologies of power plants based on solid polymer fuel cells and solid oxide fuel cells

V.B. Avakov, I.K. Landgraf

*FSUE Krylov State Research Centre, Ship Electrical Engineering and
Technology Research Institute (SET RI) Branch,
196128, St. Petersburg, Blagodatnaya, 6*

Направлением водородной энергетики (НВЭ) филиала «ЦНИИ СЭТ» выполняются прикладные исследования и разработки в области ключевых технологий водородной энергетики - технологии получения водорода, а также получения электроэнергии и тепла с использованием низкотемпературных (40-80 °С) твердополимерных (ТПТЭ) и высокотемпературных (600-800 °С) твердооксидных (ТОТЭ) топливных элементов. В 2017 году работы по их совершенствованию и продвижению от опытно-лабораторных к промышленным технологиям продолжались за счет собственных средств предприятия.

В объеме реализации технологии получения водорода были продолжены работы по созданию высокоэффективного конвертора природного газа на базе использования принципа паровой конверсии топлива с извлечением водорода из зоны реакции. Реализация такой технологии обеспечивает высокую эффективность конверсии при уровне температур 550 - 600 °С против 800-900 °С для случая разделения процессов конверсии топлива и извлечения водорода из полученного синтез-газа. Был разработан и изготовлен опытный образец моноблочного конвертора на основе нового схемно-конструктивного решения (см. рисунок 1), который после всесторонних испытаний и доработки планируется передать в опытно-промышленную эксплуатацию в составе энергоустановки на топливных элементах, предназначенной для обслуживания объектов ПАО «Газпром». Более подробная информация по настоящей технологии приведена в докладе группы авторов от филиала «ЦНИИ СЭТ» (С.А. Живулько, В.Б. Аваков, И.К. Ландграф, А.Р. Урусов) «Опыт практической реализации технологии конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции».

В объеме работ по совершенствованию технологии низкотемпературных топливных элементов филиалом «ЦНИИ СЭТ» выполнялись разработки усовершенствованной батареи топливных элементов (БТЭ) для энергоустановки мегаваттного класса, результаты которых показали возможность в разы улучшить удельные массогабаритные характеристики батареи при одновременном повышении безотказности и ресурса. Указанный эффект достигается, в основном, за счет снижения внутренних сопротивлений БТЭ (прежде всего контактных), совершенствования гидродинамики потоков рабочих сред, повышения качества изготовления и снижения материалоемкости определяющих конструктивных элементов.

**КОНВЕРТОР ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА
С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ИЗ ЗОНЫ РЕАКЦИИ**

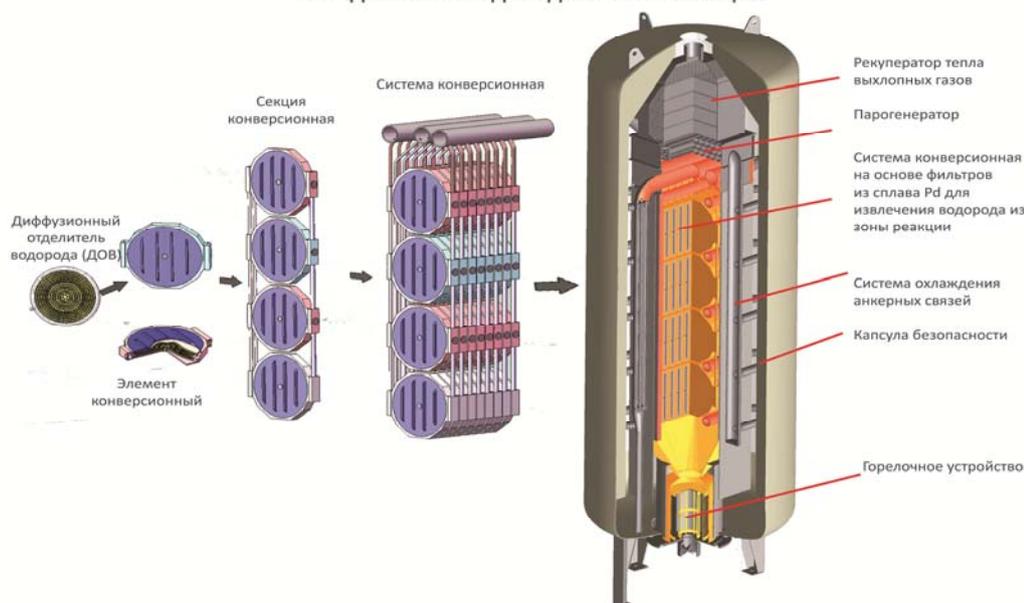


Рисунок 1 - Схемно-конструктивное решение моноблочного конвертора

Наглядное представление о полученном эффекте улучшения характеристик по сравнению с ранее созданной в филиале «ЦНИИ СЭТ» батареи топливных элементов мощностью 50 кВт (БТЭ-50) приведено в таблице 1.

Таблица 1 - Сопоставление характеристик БТЭ-50 и ее усовершенствованной модификации (для примера приведены данные при работе на водороде и кислороде)

Технические данные	БТЭ-50	Усовершенствованная БТЭ
Номинальная мощность, кВт	50	100
Диапазон напряжений, В	137-180	345-420
КПД при номинальной нагрузке, %	60	60
Рабочая температура, °С	60	60
Давление реагентов, бар абс.	≤2,0	≤3,0
Объем, л	452	около 170
Вес (без модульной электроники), кг	736	около 400
Удельный объем, л/кВт	9,0	около 2
Удельная масса, кг/кВт	14,7	около 4

В области технологии высокотемпературных ТОТЭ в 2017 году выполнялись в основном проектно-расчетные работы, направленные на совершенствование схемных и конструктивно-компоновочных решений ЭУ малой мощности, где определяющим фактором повышения экономической эффективности ЭУ является снижение потерь энергии в окружающую среду и сокращение ее потребления на собственные нужды.

Разработанные в филиале «ЦНИИ СЭТ» ФГУП «Крыловский государственный научный центр» технологии имеют потенциал диверсификации в автономную распределенную стационарную электроэнергетику и электрификацию всех видов транспорта.

Опыт практической реализации технологии конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции

С.А. Живулько, В.Б. Аваков, И.К. Ландграф, А.Р. Урусов

*ФГУП «Крыловский государственный научный центр» филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии»,
196128, Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6*

Experience in the practical implementation of the hydrocarbon fuel conversion technology with hydrogen extraction from the reaction zone

S.A. Zhivulko, V.B. Avakov, I.K. Landgraf, A.R. Urusov

*FSUE Krylov State Research Centre, Ship Electrical Engineering and Technology Research Institute (SET RI) Branch,
196128, St. Petersburg, Blagodatnaya, 6*

e-mail: szhivulko@mail.ru

В ходе разработок энергетических установок с электрохимическими генераторами (ЭХГ) на основе твердополимерных топливных элементов филиалом «ЦНИИ СЭТ» была создана и реализуется в настоящее время принципиально новая для отечественной промышленности технология получения водорода из углеводородного топлива. Ее выбор был сделан и обоснован еще в 2004 году в ходе выполнения по договору между Президиумом РАН и филиалом «ЦНИИ СЭТ» (на тот момент - ФГУП «ЦНИИ СЭТ») комплексных научно-исследовательских работ [1], однако практически в те годы она не реализовывалась. Актуальность и важность решения данной задачи обусловлена мировыми тенденциями развития водородной энергетики, характеризующимися переходом к разработке децентрализованных способов получения водорода из углеводородного сырья с перспективой его дальнейшего использования в качестве топлива для ЭХГ.

Конечным результатом отработки и реализации созданной технологии должен стать моноблочный конвертор, обеспечивающий получение чистого водорода путем паровой конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции.

В отличие от систем, реализующих промышленно освоенный способ получения водорода в трех последовательных стадиях риформинга углеводородного топлива (паровой конверсии углеводородного топлива в синтез-газ, паровой конверсии оксида углерода, тонкой очистки синтез-газа селективным окислением либо метанированием остаточного оксида углерода), создаваемый конвертор обеспечит получение водорода в одну стадию путем сопряжения процессов паровой конверсии и выделения водорода посредством мембран диффузионных отделителей из сплавов палладия, установленных в активной зоне реактора паровой конверсии. Данное техническое решение основано на применении хорошо известного принципа Ле Шателье по смещению термодинамического равновесия в сторону образования удаляемых продуктов реакций. Организация такого технологического процесса обеспечивает значительное увеличение выхода водорода и достижение КПД процесса конверсии, близкого к 80 %, а кроме того, позволяет сделать конструкцию конвертора максимально компактной, что достигается за счет объединения всех необходимых узлов в одном аппарате.

Первые сообщения о научных исследованиях, направленных на разработку интегрированного с Pd-мембраной конвертора парового риформинга метана появились больше двух десятилетий тому назад, однако на сегодняшний день известны только

единичные примеры успешной коммерчески перспективной реализации этого принципа. Так, например, специалистами японской фирмы Tokyo Gas разработан и испытан одностадийный мембранный конвертор для производства чистого водорода из природного газа производительностью 40 нм³/ч [2]. Создаваемый же в филиале «ЦНИИ СЭТ» моноблочный конвертор, находящийся в завершающей стадии изготовления, реализует аналогичный принцип, но, вместе с тем, базируется на уникальном техническом решении - многофункциональном устройстве, конструкция которого сформирована на основе проведения собственных теоретических и опытно-экспериментальных исследований.

В создаваемом конверторе требуемое соответствие водородопроницаемости мембран и активности катализатора реакционной зоны достигается средствами конструктивного согласования внешней формы и размеров диффузионных отделителей водорода (ДОВ) (рисунок 1, позиция 1) с формой, размерами и размещением каталитических элементов (позиция 2) относительно мембран во внутреннем объеме конверсионного элемента (позиция 3). Конструкция реакционной зоны конвертора в целом – результат агрегатирования идентичных конверсионных элементов в плоские конверсионные секции (позиция 4) и конверсионных секций – в конверсионную систему (позиция 5) [3]. Конверсионная система состоит из прилегающих друг к другу конверсионных секций с параллельной схемой движения реакционной смеси и отводом отделяемого водорода и остаточного синтез-газа в собственные собирающие коллекторы.

Внешний вид моноблочного конвертора в стадии технологической сборки (без установленного прочного корпуса) приведен на рисунке 2.

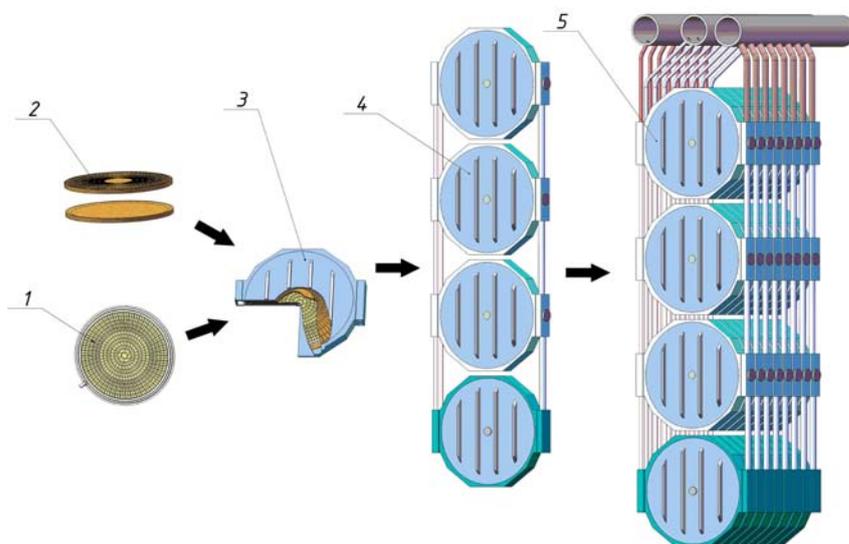


Рисунок 1 - Технологическая схема формирования реакционной зоны моноблочного конвертора



Рисунок 2 - Внешний вид моноблочного конвертора

При реализации данной технологии были поставлены и решались опытно-экспериментальным путем следующие задачи:

- исследование работы ДОВ на чистом водороде и водородсодержащих смесях;
- уточнение конструкции конверсионного элемента, исходя из обеспечения его технологичности, а также максимальной эффективности по удельным объемам и весовым характеристикам;
- отработка режимов эксплуатации, вносящих минимальную повреждаемость конверсионных элементов и обеспечивающих их максимальный ресурс;
- исследование ресурсных характеристик каталитических элементов;

- повышение качества диффузионных сварных швов в ДОВ, являющихся критическими узлами и определяющих эксплуатационную надежность.

Успешная реализация описанной технологии позволит существенно повысить эффективность преобразования энергии топлива в электричество в энергетических установках с ЭХГ и откроет путь к их широкому внедрению в энергетике.

Литература

[1] Аванпроекты опытных образцов энергоустановок на топливных элементах с твердополимерным электролитом, разработанные по договору № 43-04-9ВЭ от 24.05.2004 между Президиумом РАН и ФГУП «ЦНИИ СЭТ» (этап 3 договора), Часть 1, КЛГИ.560063.001ПЗ.

[2] Shirasaki Y., Tsuneki T., Ota Y., Yasuda I., Tachibana S., Nakajima H. et al., 2009, Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas, *Int. J. of Hydrogen Energy*, V. 34, pp. 4482–4487.

[3] Патент РФ № 154729, В01J 8/00, С01В 3/26, опубл. 10.09.2015 Бюл. № 25.

Деградационные процессы в твердооксидных топливных элементах

Д.И. Бронин

ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Degradation processes in solid oxide fuel cells

D.I. Bronin

Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 620137, Ekaterinburg, Akademicheskaya, 20

mail: bronin@ihte.uran.ru

Перспективность твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) как высокоэффективных и экологически чистых генераторов электроэнергии общепризнанна. К настоящему времени принципиальные вопросы выбора материалов ТОТЭ, конструкция элементов и стеков, а также технология изготовления проработаны до уровня, позволяющего организовать их промышленное изготовление.

Одной из нерешенных проблем, препятствующих коммерциализации ТОТЭ, является ухудшение их характеристик при длительной эксплуатации. Проблема стабильности работы и ресурсных возможностей топливных элементов охватывает широкий круг вопросов. Основываясь на анализе литературных данных и некоторых результатах исследований, проведенных в ИВТЭ УрО РАН, в данном обзорном докладе, будут рассмотрены:

- процессы «самодеградации» материалов ТОТЭ (испарение, изменение дефектной структуры, стехиометрии, микроструктуры и др.);
- процессы на границах раздела электрод-электролит и электрод-интерконнект (химическое взаимодействие, сегрегация примесей, термически и химически индуцированные механические напряжения и др.);
- потеря электродами электрохимической активности при взаимодействии с компонентами/примесями газовой среды (отравление анодов серосодержащими примесями, углеродовыделение, отравление катодов хромом);
- процессы деградации «вспомогательных» компонентов стека (интерконнект, герметик);
- вопросы аттестации элементов, стеков и экспериментального выяснения причин деградации.

Твердые электролиты ZrO_2 – Sc_2O_3 стабилизированные Yb_2O_3 или Y_2O_3

Е.Е. Ломонова¹, Д.А. Агорков², М.А. Борик¹, Г.М. Елисева², А.В. Кулебякин¹, И.Е. Курицына², Ф.О. Милович³, В.А. Мызина¹, В.В. Осико¹, Н.Ю. Табачкова³

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, Россия*

²*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, Россия*

Solid electrolytes ZrO_2 – Sc_2O_3 stabilized with Yb_2O_3 or Y_2O_3

**E.E. Lomonova¹, D.A. Agarkov², M.A. Borik¹, G.M. Eliseeva², A.V. Kulebyakin¹, I.E. Kuritsyna²,
F.O. Milovich³, V.A. Myzina¹, V.V. Osiko¹, N.Yu. Tabachkova³**

¹*Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991 Moscow, Vavilova st. 38, Russia*

²*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*

³*National University of Science and Technology (MISIS), 119049 Moscow, Leninsky pr. 4, Russia*

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Материалы на основе твердых растворов ZrO_2 – Sc_2O_3 , используемые в твердооксидных топливных элементах, вызывают большой интерес, поскольку они обладают наивысшей ионной проводимостью среди твердых электролитов на основе диоксида циркония. Применение таких материалов позволяет снизить рабочую температуру топливного элемента до 800°C, что весьма важно для увеличения стабильности, ресурса эксплуатации и надежности электрохимических устройств. Но составы, имеющие максимальную проводимость ZrO_2 –(10-11)мол.% Sc_2O_3 при нагреве испытывают переход ромбоэдрической фазы в кубическую. Поэтому необходимо солегирирование твердых растворов ZrO_2 – Sc_2O_3 , например оксидами редкоземельных элементов, что позволит уменьшить эффективную диффузию катионов в стабилизированном диоксиде циркония и увеличит его фазовую устойчивость.

На практике твердые электролиты используются, в основном, в виде газоплотных керамических мембран, получаемых различными методами керамической технологии. Структурные, механические и электрические свойства таких керамических материалов в значительной степени зависят от их микроструктуры (размеров зерен, характера распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен, межзеренных напряжений, наличия пор и т.д.), которые в свою очередь определяются технологическими условиями синтеза. В отличие от керамики при получении материалов в виде монокристаллов, влияние этих факторов можно исключить. Одной из проблем твердых электролитов является стабильность характеристик при рабочих температурах в течение длительного времени, что может быть связано как с фазовыми превращениями, так и с высокотемпературной рекристаллизацией керамики при рабочих температурах. Для монокристаллов стабильность определяется лишь фазовой устойчивостью твердого раствора.

Целью настоящей работы является сравнение влияния солегирующей примеси Y_2O_3 и Yb_2O_3 на транспортные характеристики и стабилизацию кубической фазы в твердых растворах на основе $ZrO_2-Sc_2O_3$.

Монокристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ($x=0.08-0.10$) стабилизированные 1 мол.% Y_2O_3 или Yb_2O_3 были получены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Химический состав выращенных кристаллов определяли на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионной приставкой. Фазовый анализ проводили рентгенодифрактометрическим методом и методом комбинационного рассеяния света. Исследования ионной проводимости кристаллов на основе диоксида циркония проводили в температурном интервале $400-900^\circ C$ с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 в частотном интервале 1Гц-5МГц с амплитудой переменного тока сигнала 24мВ. Удельную проводимость кристаллов рассчитывали из данных, полученных при обработке импедансных спектров, с учетом геометрических размеров образцов.

По данным фазового анализа легирование 1 мол.% Y_2O_3 приводит к стабилизации кубической фазы в твердых растворах $ZrO_2-Sc_2O_3$, но только в кристаллах содержащих 10 мол.% Sc_2O_3 . При меньших концентрациях Sc_2O_3 , а именно кристаллы 8Sc1YSZ и 9Sc1YSZ представляли собой смесь двух фаз кубической и тетрагональной. При солегировании кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3$ 1 мол.% Yb_2O_3 кубическую фазу наблюдали уже в кристаллах содержащих 9 мол.% Sc_2O_3 , а при увеличении концентрации Sc_2O_3 до 10 мол.% в кристаллах появлялась ромбоэдрическая фаза.

Таким образом, при солегировании твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ 1 мол.% Y_2O_3 или Yb_2O_3 полная стабилизация кубической фазы наступает при разной концентрации оксида скандия в твердых растворах: 1 мол.% Yb_2O_3 стабилизирует кубическую фазу в твердых растворах $ZrO_2 - 9$ мол.% Sc_2O_3 , а 1 мол.% Y_2O_3 только в кристаллах $ZrO_2 - 10$ мол.% Sc_2O_3 .

Солегирование Y_2O_3 влияет на проводимость кристаллов различным образом и зависит от содержания Sc_2O_3 в исходном составе. Для состава, имеющего максимальную проводимость ($ZrO_2 - 10$ мол.% Sc_2O_3), введение 1 мол.% Y_2O_3 приводит к заметному уменьшению проводимости. При содержании в кристаллах 8 и 9 мол.% Sc_2O_3 введение 1 мол.% Y_2O_3 приводит к незначительному увеличению проводимости кристаллов. При сопоставимых концентрациях Sc_2O_3 ионная проводимость кристаллов дополнительно легированных 1 мол.% Yb_2O_3 выше, чем проводимость кристаллов легированных 1 мол.% Y_2O_3 для всех составов. Солегирование кристаллов 9ScSZ 1 мол.% Yb_2O_3 приводит к увеличению проводимости твердых растворов. Кристаллы 9Sc1YbSZ в области высоких температур обладают значениями ионной проводимости сопоставимыми со значениями проводимости для кристаллов 10ScSZ. Таким образом, в кристаллах имеющих максимальную проводимость $ZrO_2 - 10$ мол.% Sc_2O_3 замещение 1 мол.% Sc_2O_3 на 1 мол.% Yb_2O_3 приводит к стабилизации кубической фазы без уменьшения значений ионной проводимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 16-13-00056.

Глубокая очистка реформата от СО для питания ПОМТЭ

П.В. Снытников^{1,2}, В.А. Собянин¹

¹Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5

²ООО «УНИКАТ», 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д.5

CO removal from reformat for PEMFC feeding

P.V. Snytnikov^{1,2}, V.A.Sobaynin¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5

²UNICAT Ltd. , 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

В настоящее время энергоустановки на основе топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной (ПОМТЭ) рассматриваются как альтернативные экологически чистые источники электроэнергии. ПОМТЭ работает при низких температурах (80-120°C), что позволяет его использовать для портативных, мобильных, стационарных энергоустановок. Топливом для ПОМТЭ является водород или водородсодержащие смеси (реформат), полученные конверсией традиционных углеводородных топлив, а также кислородсодержащих органических соединений (преимущественно, спиртов и эфиров) с последующим проведением реакции паровой конверсии СО. Кроме водорода, реформат содержит ~20 об.% СО₂, ~10 об.% Н₂О и ~0.5–2 об.% СО. Моноксид углерода в таком количестве является ядом для анода топливного элемента. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от СО, снижая его концентрацию до уровня менее чем 10 ppm.

В данной работе обобщены результаты исследования каталитических способов очистки реформата от СО, выполненные в Институте катализа СО РАН за последние 15 лет [1-16]. Столь глубокая очистка может быть обеспечена путем проведения избирательного окисления СО на Cu/CeO₂ катализаторах и реакции селективного метанирования СО на Ni/CeO₂ катализаторах. Основываясь на данных о каталитических свойствах и физико-химических характеристиках образцов, полученных с использованием различных методов: ТПВ, РФА, РФЭС, ПЭМВР, EDX и ИКС, обсуждаются кинетические схемы и механизмы протекания реакций, природа активных центров и роль каждого из компонентов. Представлены результаты по разработке и испытаниям пилотных реакторов глубокой очистки реформата от СО.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Литература

- [1] П.В. Снытников, А.И. Стадниченко, Г.Л. Семин, В.Д. Беляев, А.И. Боронин, В.А. Собянин, “Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях I. Каталитическая активность”. *Кинетика и катализ*, Том 48, N3, сс. 463-471, (2007).
- [2] П.В. Снытников, А.И. Стадниченко, Г.Л. Семин, В.Д. Беляев, А.И. Боронин, В.А. Собянин, “Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях II. Физико-химическое исследование катализаторов” // *Кинетика и катализ*, Том 48, N3, сс. 472-480, (2007).
- [3] Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, В.П. Пахарукова, Г.Л. Семин, Э.М. Мороз, В.А. Собянин, “Оксидные медно-цериевые катализаторы для очистки водородсодержащих

- смесей от CO, приготовленные методом Пекини”, *Кинетика и катализ*, Том 51, N1, сс. 129-135, (2010).
- [4] P. V. Snytnikov, M. M. Popova, Y. Men, E. V. Rebrov, G. Kolb, V. Hessel, V. A. Sobyenin, “Preferential CO oxidation over a copper-ceria oxide catalyst in a microchannel reactor”. *Appl. Cat. A: General*, Vol. 350, pp.53–62, (2008).
- [5] S.D. Badmaev, P.V. Snytnikov, “Hydrogen production from dimethyl ether and bioethanol for fuel cell applications” // *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 33, pp. 3026-3030, (2008).
- [6] P.V. Snytnikov, D.I. Potemkin, E.V. Rebrov, V.A. Sobyenin, V. Hessel, J.C. Schouten, “Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation”. *Chem. Eng. J.* Vol. 160 pp. 923-929, (2010).
- [7] М.М. Попова, П.В. Снытников, Ю.И. Амосов, С.А.Венъяминов, Е.З. Голосман, В.А. Собянин. “Избирательное метанирование CO в присутствии CO₂ в водородсодержащих смесях на никелевых катализаторах”, *Кинетика и Катализ* Том. 51, сс. 938-944, (2010).
- [8] D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, “Preferential CO oxidation over Cu/CeO_{2-x} catalyst: internal mass transport limitation” *Chem. Eng. J.* Vol. 176-177, pp. 165-171, (2011).
- [9] М.М. Zyryanova, P.V. Snytnikov, Y.I. Amosov, V.A. Kuzmin, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin, “Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel–ceria catalyst”. *Chem. Eng. J.*, Vol. 176, pp. 106-113, (2011).
- [10] P.V. Snytnikov, S.D. Badmaev, G.G. Volkova, D.I. Potemkin, M.M. Zyryanova, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, “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).
- [11] М.М. Zyryanova, P.V. Snytnikov, R.V. Gulyaev, Y.I. Amosov, A.I. Boronin, V.A. Sobyenin, “Performance of Ni/CeO₂ catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 238, pp. 189-197, (2014).
- [12] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, M.M. Zyryanova, V.P. Pakharukova, P.A. Simonov, V.A. Sobyenin, “Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂: Effect of metal and precursor nature”. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, pp. 14058-14063, (2015).
- [13] P.V. Snytnikov, M.M. Zyryanova, V.A.Sobyenin, “CO-Cleanup of Hydrogen-Rich Stream for LT PEM FC Feeding: Catalysts and Their Performance in Selective CO Methanation”. *Topics in Catalysis*, Vol. 59, pp.1394-1412, (2016).
- [14] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, S.D. Badmaev, P.V. Snytnikov, E.A. Paukshtis, V.A. Sobyenin, V.N. Parmon, “On the mechanism of CO and CO₂ methanation over Ni/CeO₂ catalysts”. *Topics in Catalysis*, vol. 59, pp.1424-1430 (2016).
- [15] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.P. Pakharukova, V.A. Sobyenin, “Preferential methanation of CO using Halogen-doped (F, Cl, Br) ceria-supported nickel catalysts”. *Energy Technology*, vol. 5, pp.1522-1525 (2017).
- [16] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, O.A. Stonkus, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, “The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation”. *Appl. Cat. B: Environmental*, vol. 221, pp. 413-421 (2018).

Каталитическая конверсия дизельного топлива в синтез-газ для питания твердооксидных топливных элементов

**Т.Б. Шойнхорова¹, П.В.Снытников^{1,2,3}, П.А. Симонов^{1,3}, Д.И. Потемкин^{1,2},
В.Д. Беляев^{1,2,3}, В.А. Собянин¹**

¹*Институт катализа им. Г.К Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, 5*

²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, 2*

³*ООО «УНИКАТ», 630090, Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, 5*

Catalytic conversion of diesel fuel to syngas for solid oxide fuel cell feed

**T. B. Shovnkhorova¹, P.V. Snytnikov^{1,2,3}, P.A. Simonov^{1,3}, D.I. Potemkin^{1,2},
V.D. Belyaev^{1,2,3}, V.A. Sobyenin¹**

¹*Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Pr. Akademika Lavrentieva, 5*

²*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Pirogova St., 2*

³*UNICAT Ltd, 630090, Novosibirsk, Novosibirsk region, Pr. Akademika Lavrentieva, 5*

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Одной из важных задач, сопряженных с разработкой топливных элементов, является создание компактных, эффективных и надежных топливных процессоров – генераторов синтез-газа и водорода. Такие топливные процессоры являются неотъемлемой частью энергоустановок на базе топливных элементов как для стационарного применения, так и различных мобильных приложений. В основе действия этих процессоров лежат как газофазные, так и каталитические процессы превращения различных типов топлив в синтез-газ (водородсодержащие смеси) с последующим проведением выделения/конвертации его компонентов, препятствующих эффективному протеканию электрохимического окисления водорода в топливном элементе.

Одним из известных разновидностей топливных элементов являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), функционирующие при достаточно высоких температурах (750...950 °С). По сравнению с другими типами топливных элементов, энергоустановки на основе ТОТЭ характеризуются высоким КПД и при этом предъявляют минимальные требования к составу топливной водородсодержащей смеси, работая непосредственно синтез-газе.

В отличие от монотоплив (метанол, диметиловый эфир, этанол и др.), обычно рассматриваемых в качестве перспективного сырья для получения водорода или синтез – газа, дизельное топливо представляет собой смесь различных соединений, в основном насыщенных и ароматических углеводородов. Дизельное топливо привлекает особое внимание благодаря развитой и доступной инфраструктуре, отлаженной логистике.

Автотермическая (АТР) и паровая конверсия (ПК) представляют собой наиболее перспективные методы реформинга дизельного топлива для получения синтез-газа. При проведении лабораторных исследований в основном используют модельные вещества и смеси, такие как н-гексадекан, позволяющие имитировать основные

свойства дизеля. Поиск наиболее активного состава катализатора остается актуальным на сегодняшний день и усилия большинства исследовательских групп мира направлены на разработку эффективных катализаторов, которые будут стабильно работать в течение всего заданного межсервисного интервала совместно с ТОТЭ без зауглероживания и отравления серой.

В данной работе было проведено исследование ПК и АТР н-гексадекана и дизельного топлива марки «Евро-5» с использованием катализаторов, содержащих благородные металлы (Rh, Pt, Ru), нанесенных на $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ (CZ). Было показано, что 0.1 ммоль/г Rh/CZ, Pt/CZ, Ru/CZ катализаторы, приготовленные методом сорбционно - гидrolитического осаждения обладают высокой дисперсностью, размер частиц варьируется в диапазоне 1-2 нм [3]. В процессе ПК н-гексадекана в условиях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$, $\text{GHSV} = 23,000 \text{ ч}^{-1}$, $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ наибольшей активностью обладал Rh катализатор (Рисунок 1). Rh/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ на протяжении 8 часов обеспечивал полную конверсию топлива, выходные концентрации основных продуктов H_2 , CO_2 , CO и CH_4 были близки к термодинамически равновесным: 54, 18, 5 и 6 об.%, соответственно. В АТР дизельного топлива на данном катализаторе в условиях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.5$, $\text{O}_2/\text{C} = 0.5$ при $\text{GHSV} = 30,000 \text{ ч}^{-1}$, $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалась стабильная работа в течение 9 часов, однако в течение следующих 6 часов отмечалось падение конверсии до 86%.

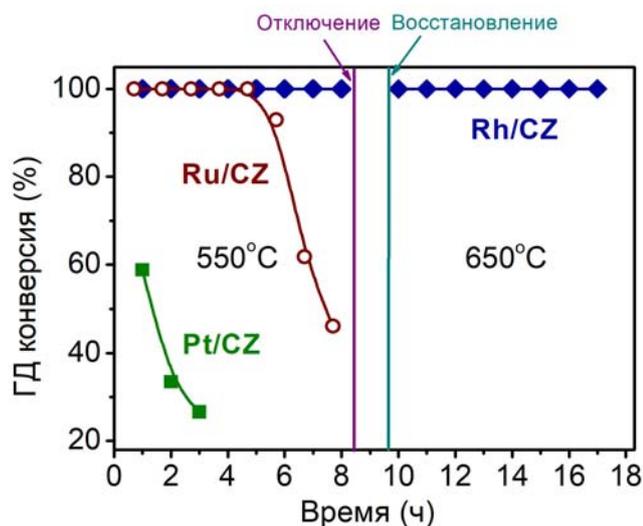


Рисунок 1. Зависимость конверсии н-гексадекана от времени в процессе ПК ГД: $\text{GHSV} = 23000 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$, $T = 550^\circ\text{C}$ на Rh/CZ, Pt/CZ и Ru/CZ катализаторах

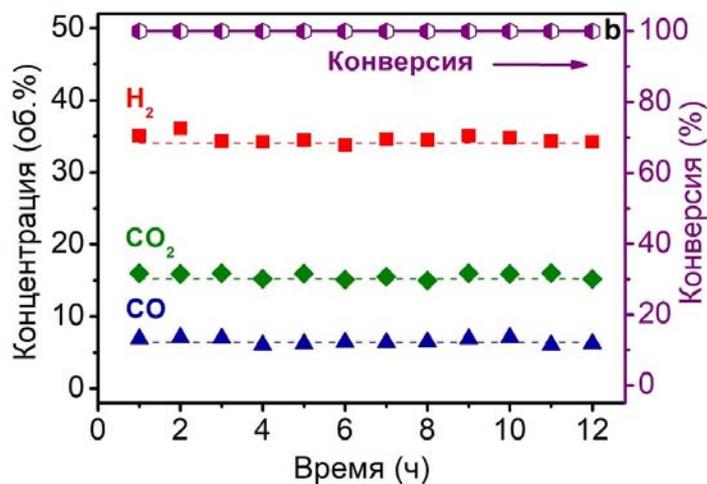


Рисунок 2. Временные зависимости выходных концентраций H_2 , CO , CO_2 и конверсии *n*-гексадекана; $P=1$ атм, $T = 650$ °C, $H_2O/C = 2.5$, $O_2/C = 0.5$, $WHSV = 90000$ $cm^3 g^{-1} h^{-1}$ для структурированного $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}-\eta-Al_2O_3/FeCrAl$ катализатора

Также в работе продемонстрированы результаты по структурированию наиболее активного компонента $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на $FeCrAl$ сетки с помощью предварительного формирования на поверхности металла защитного слоя $\eta - Al_2O_3$ [4]. Этот слой с одной стороны защищает металлическую поверхность сетки от коррозии в процессе протекания реакции в условиях высоких температур, а с другой стороны служит «армирующим» материалом, в значительной степени улучшая эксплуатационные свойства активного покрытия - каталитические, механические и теплопроводные характеристики. В качестве примера на Рисунке 2 показано, что структурированный катализатор 0.24 вес.% $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}-\eta-Al_2O_3/FeCrAl$ обеспечивает 100% - конверсию в АТР *n*-гексадекана на протяжении 12 часов со скоростью выделения $H_2 \sim 2.5$ $kg_{H_2} kg_{cat}^{-1} h^{-1}$ [5].

В работе представлены результаты по разработке методик синтеза сложных каталитических систем, включающих в качестве активного компонента металлы платиновой группы, в комбинации с кислородпроводящими флюоритоподобными оксидами, нанесенных на блоки, сформированные из $FeCrAl$ сетки. Осуществлены физико-химические исследования данных сложных систем.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации в рамках соглашения 14.607.21.0149, уникальный идентификационный номер RFMEFI60716X0149.

Литература

- [1] X. Xu, P. Li, Y. Shen, Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review, *Appl. Energy*. 108 (2013) 202–217.
- [2] A. Lindermeir, S. Kah, S. Kavurucu, M. Mühlner, On-board diesel fuel processing for an SOFC-APU-Technical challenges for catalysis and reactor design, *Appl. Catal.*, B. 70 (2007) 488–497.
- [3] P.A. Simonov, T.B. Shoynkhorova, P.V. Snytnikov, D.I. Potemkin, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, Method of catalyst preparation, Russian Patent Application № 2017122244 from 26.06.2017, 2017.
- [4] A.V. Porsin, A. V. Kulikov, V.N. Rogozhnikov, A.N. Serkova, A.N. Salanov, K.I. Shefer, Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications, *Catal. Today*. 273 (2016) 213–220.
- [5] T.B. Shoynkhorova, V.N. Rogozhnikov, P.A. Simonov, P.V. Snytnikov, A.N. Salanov, A.V. Kulikov, E.Y. Gerasimov, V.D. Belyaev, D.I. Potemkin, V.A. Sobyenin, Highly dispersed $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}-\eta-Al_2O_3/FeCrAl$ wire mesh catalyst for autothermal *n*-hexadecane reforming, *Mater. Lett.* 214 (2018) 290–292.

Генератор водорода на основе щелочного электролизного элемента с динамической подачей воды

Д.Г. Кондратьев, А.С. Стихин, В.И. Матренин

ООО «НПО «Центротех», 624130, Новоуральск, Свердловская обл, ул. Дзержинского, д.2

Hydrogen generator based on electrolysis of the alkaline element with a dynamic water flow

D.G. Kondratyev, A.S. Stikhin, V.I. Matrenin

The Scientific and Production Association "Centrotech" (RME Centrotech), 624130, Russia, Sverdlovskaya obl., Novouralsk, Dzerzhinskogo 2

В ООО «НПО Центротех» при разработке электрохимических генераторов тока на щелочных топливных элементах одновременно велись работы по электрохимическим щелочным накопителям энергии и был создан научно-технический задел, который может быть использован в работах по созданию генераторов водорода и кислорода высокого давления, при этом как в батарее топливных элементов, так и в батарее электролизёра могут быть использованы одни и те же комплектующие.

На основе этого задела был разработан и изготовлен в стендовом варианте макетный образец генератора водорода на основе щелочного электролизного элемента фильтр-прессной конструкции. Вода для электролиза подаётся в батарею динамическим способом путём циркуляции паро-водородной смеси через испаритель и электролизную батарею.

Наглядное представление о принципе совместной работы электролизера и увлажнителя водорода показано на упрощенной структурной схеме электролизного блока (рисунок 1).

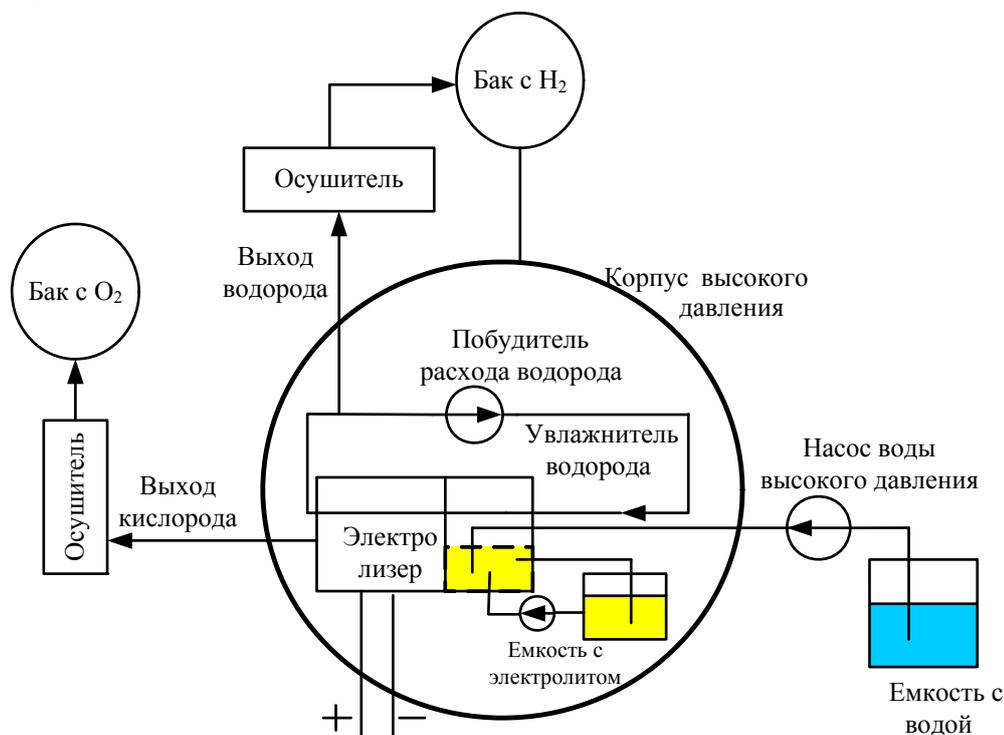


Рисунок 1. Упрощенная структурная схема электролизного модуля.

За счёт разности температур и концентраций электролита пары воды, конденсируясь в БЭВ, пополняют объём воды, израсходованный на электролиз. В условиях изменяющегося давления в широких пределах (0-35 МПа) поддерживается требуемый объёмный расход паро-водородной смеси в зависимости от внешней нагрузки. Поскольку в электролизер вода подаётся в виде пара, то к ней не предъявляются жёсткие требования по чистоте.

Были проработаны, изготовлены и испытаны батареи, содержащие многоэлементные секции матричных топливных элементов и электролизных элементов, как отдельно, так и соединённых в один блок между двумя концевыми пластинами и имеющие общие контуры по газам и теплоносителю. В составе этих батарей были испытаны различные варианты анодных катализаторов электролизёра. Область вольтамперных характеристик электролизёров с анодами, содержащими некоторые из исследованных катализаторов, приведена на рисунке 2. Они определены при температуре 95°C и давлении 0,4 МПа. По результатам испытаний был выбран оптимальный состав катализатора анодного выделения кислорода.

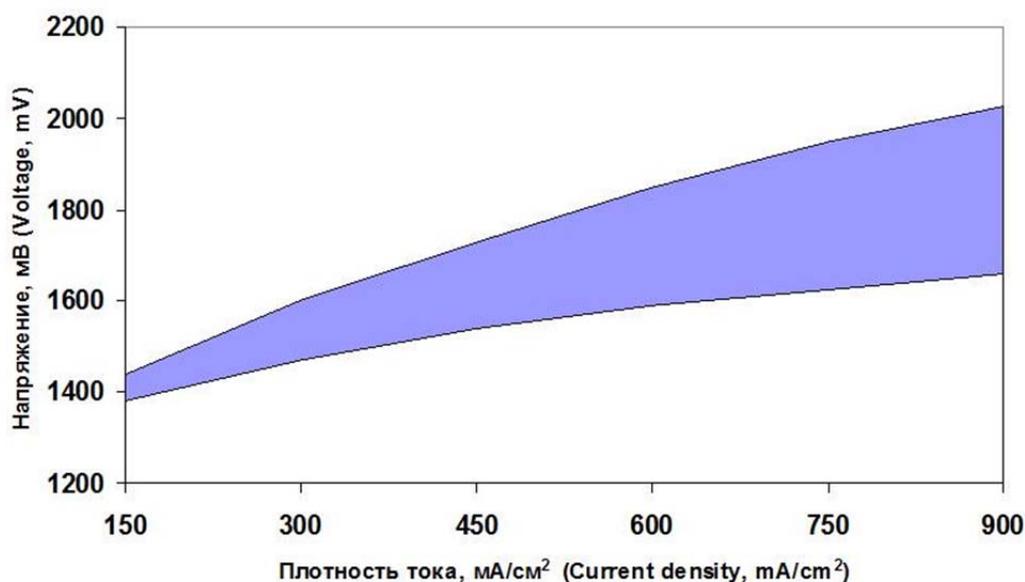


Рисунок 2. Область вольтамперных характеристик электролизёров с анодами, содержащими некоторые из исследованных катализаторов.

Было показано полное отсутствие выноса из электролизных элементов электролита, подтверждена возможность длительной работы многоэлементных батарей электролизёров воды. Проведены длительные эксперименты по совместному функционированию 6-элементной батареи топливных элементов и 6-элементной батареи электролизных элементов (электролизёр нарабатывал водород и кислород, а батарея топливных элементов потребляла эти газы и вырабатывала электрический ток). При этом, если при работе на водороде и кислороде из баллонов продувки из-за накопления примесей приходилось проводить каждые 3-4 минуты, то при использовании электролизных газов модуль топливных элементов работал в течение более 30 дней без каких-либо продувок, что с очевидностью свидетельствует об очень высокой чистоте газов, получаемых при электролизе.

Разработаны приборы для пневмогидравлических схем электрохимических генераторов на топливных элементах, обеспечивающие тепло- и массообменные процессы (влагоотделитель-увлажнитель (испаритель), регуляторы температуры, регуляторы давления, и т.д.), которые могут послужить аналогами при создании ключевых приборов, обеспечивающих работу батарей электролизёров воды.

На базе комплектующих с площадью 176 см^2 могут создаваться электролизные модули с производительностью до 15 м^3 в час. При использовании комплектующих с площадью $\sim 700 \text{ см}^2$ (Рисунок 3) могут выпускаться электролизные модули с производительностью до 55 м^3 в час. Электролизные модули с той и другой площадью электродов могут использоваться для комплектации электролизёров с широким диапазоном по производительности.

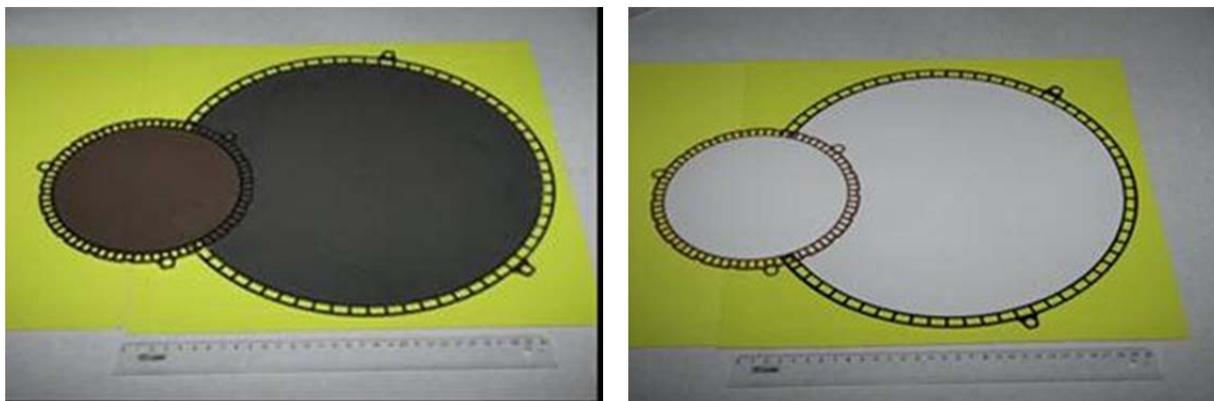


Рисунок 3 – Электроды в биполярных рамках и пористые матрицы электролитоносители 176 см^2 и 700 см^2 .

На основе этих заделов могут быть разработаны электролизёры высокого давления и регенеративные системы, позволяющие как проводить электролиз воды, так и потреблять полученные при электролизе водород и кислород в топливных элементах, преобразующих эти газы в воду с одновременной выдачей электричества и тепла.

Разработка и исследование мембранно-электродного блока
твердополимерного топливного элемента со стабилизированным водным
балансом

**А.А.Калинников¹, С.В.Островский¹, В.И.Порембский¹, В.Н.Фатеев¹, Н.А.
Иванова^{1,2}, Д.Д.Спасов¹, М.А.Соловьев¹**

¹НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл.Академика Курчатова, д.1
²ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Development and investigation of membrane electrode assembly of polymer
electrolyte membrane with a stabilized water balance

**A.A.Kalinnikov¹, S.V.Ostrovskiy¹, V.I.Porembskiy¹, V.N.Fateev¹, N.A.Ivanova^{1,2},
D.D.Spasov¹, M.A.Soloviev¹**

*NRC «Kurchatov institute», 1 Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaja sq., Moscow,
125047, Russia
e-mail:Fateev_VN@nrcki.ru*

Существенной проблемой при создании энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ) является необходимость снижения массогабаритных характеристик, особенно для портативных энергосистем, что требует исключения традиционных систем поддержания водного баланса. Одним из решений проблемы является создание наноструктурного мембранно-электродного блока (МЭБ) и ячейки твердополимерного топливного элемента (ТПТЭ) со стабилизированным водным балансом. Решение данной задачи предполагает разработку физико-химической/математической модели МЭБ (и ячейки ТЭ в целом), оптимизацию состава и структуры МЭБ и ячейки ТЭ, а также разработку алгоритма функционирования МЭБ и ТЭ, направленного на достижение максимальных рабочих характеристик и стабильности работы во всех эксплуатационных режимах.

Анализ информационных источников показал, что в настоящее время для повышения стабильности водного баланса МЭБ для ТПТЭ наиболее перспективными методами считаются использование сорбентов воды и катализаторов рекомбинации водорода и кислорода [1-3]. Применение гидрофильных катализаторов для сухой смеси газов или их модифицированных гидрофобных аналогов в сухой/влажной смеси позволяет обеспечить высокую степень конверсии водорода и кислорода до воды. В рамках данной задачи необходимо отметить катализаторы на неорганических оксидных носителях типа Pt/Al₂O₃ и носителях графенового типа. Вместе с тем, недостаточное внимание уделяется оптимизации режима и алгоритма работы топливного элемента.

Целью работы является создание топливного элемента без внешнего увлажнения в рамках **комплексного** подхода, который включает:

- создание эффективного катализатора генерации воды в объеме мембраны на носителях графенового типа с использованием новых плазменных технологий;
- оптимизацию состава и структуры каталитических слоев (оптимизация гидрофильно-липофильного баланса) и МЭБ в целом для предотвращения его осушки при длительном функционировании;

- разработку алгоритма оптимального функционирования МЭБ, в том числе, обеспечивающего периодическое увлажнение мембраны за счет импульсной генерации дополнительного количества воды при больших токах.

Методами химического восстановления в жидкой фазе и магнетронного распыления синтезированы катализаторы генерации воды в объеме мембраны: Pt, Pd, Pt-Pd, Pt-Ni, аналогичные катализаторы на гидрофильном и гидрофобном (добавки фторопласта 10% масс.) углеродном носителе Vulcan XC-72R и ряд катализаторов на «восстановленном оксиде графена». Синтезированы платиновые катализаторы на саже, покрытой оксидами олова, и на цирконилфосфате (твердом ионном проводнике, обеспечивающем также сорбцию воды). Все металлические катализаторы были однофазными и имели мелкокристаллическую структуру (размер частиц менее 10 нм). Удельная поверхность составляла 50-59 м²/г. Для создания каталитических слоев (внедрения катализаторов в объем мембраны) оптимальным является применение исходных композиций, содержащих катализатор и ионообменный полимер, и нанесение таких слоев на поверхность ТПЭ с использованием технологии получения поливных мембран.

Исследовано влияние модифицирования мембраны и МЭБ в целом с целью повышения стабильности водного баланса (Рис.1). В увлажненной мембране необходимой каталитической активностью обладают только катализаторы на носителях, т.к. поверхность чисто металлических катализаторов практически полностью экранирована водой. Наибольшей активностью обладают гидрофобные катализаторы, которые при толщине каталитического слоя 10-30 мкм и концентрации катализатора в слое 10-30 % масс. обеспечивают практически полное дожигание водорода кислородом.

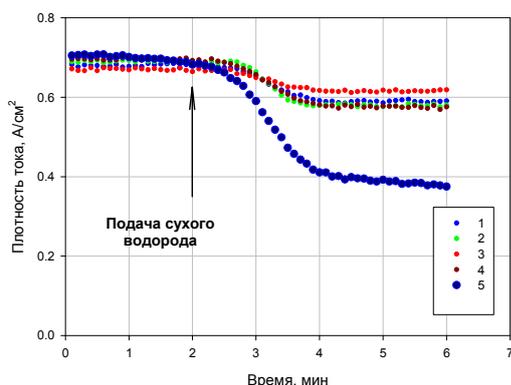


Рис.1. Зависимость плотности тока при подаче сухих реагентов при использовании различных катализаторов (слой 30 мкм).
 1 – Pt 40%/ Vulcan XC-72R+SnO₂ +10% PTFE; 2 - Pt 40%/ Vulcan XC-72R+10% PTFE; 3 - Pt 40%/цирконилфосфат; 4 – Pt-Pd 40% Vulcan XC-72R + 10% PTFE; 5 – без катализатора

Важной практической задачей является снижение толщины каталитического слоя и концентрации катализаторов. Показан положительный эффект стабилизации водного баланса каталитических слоев при увеличении содержания ионообменного материала.

Разработана физико-химическая/математическая модель МЭБ с оптимизированным водным балансом и ячейки ТЭ в целом. Моделирование проводилось с целью оптимизации режима работы ТЭ с учетом специфики его использования, которая исключает увлажнение рабочих газов.

Расчеты с использованием модели показывают, что за счет изменения параметров газодиффузионного и каталитического (электродного) слоев (состав, пористость, толщина), а также рабочих условий (температура, давление) можно обеспечить любую степень увлажнения мембраны и каталитических слоев топливных элементов с сухими рабочими газами.

Все перечисленные параметры в совокупности имеют значения, которые обеспечивают максимальное значение тока ТЭ при фиксированном напряжении. Кроме того, рассмотрена возможность использования импульсного режима нагрузки ТЭ с сухими рабочими газами. Показано, что такой режим является высокоэффективным способом стабилизации водного баланса МЭБ и повышения энергетической эффективности ячейки ТЭ и обратимого ТЭ в целом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171).

Литература

- [1] Adjemian K.T., Lee S.Y., Srinivasan S., Berziger J., Bocarsly A.B., *J.Electrochem Soc.*, 2002, 149, N2, pp 256-261
- [2] Hou S., Chen R., Zou H., Shu T., Ren J., Li X., Liao Sh., High-performance membrane electrode assembly with multi-functional Pt/SnO₂-SiO₂/C catalyst for proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions, *International journal of hydrogen energy*, 2016, V. 41, pp 9197-9203
- [3] Lee D.C., Yang H.N., Park S.H., Kim W.J. Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 2014, V.452, pp 20–28

Электрохимическая конверсия водных растворов этанола в электролизере на основе протонно-обменной мембраны

**С.А. Григорьев¹, А.С. Пушкарёв¹, И.В. Пушкарёва¹, М.А. Осина¹, М.А. Соловьёв¹,
А.С. Григорьев²**

¹ *Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14, Россия*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия*

Electrochemical conversion of aqueous ethanol solutions in proton exchange membrane electrolyzer

S.A. Grigoriev¹, A.S. Pushkarev¹, I.V. Pushkareva¹, M.A. Osina¹, M.A. Solovyev¹, A.S. Grigoriev²

¹ *National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 14,
Krasnokazarmennaya st., 111250 Moscow, Russia*

² *National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1, Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia*

e-mail: sergey.grigoriev@outlook.com

В последние годы значительно возрос интерес к электролизу воды как к способу производства высокочистого водорода [1]. В частности, реализуется ряд проектов по созданию систем аккумулирования энергии на основе водородного цикла, основанного на производстве водорода низкотемпературным электролизом воды для его последующего хранения и использования в топливных элементах. В ряде случаев возникают задачи обеспечения запуска такой системы при отрицательных температурах, а также временного увеличения производительности системы по водороду при неизменных энергозатратах.

В рамках данного доклада будут рассмотрены аспекты электрохимической конверсии водных растворов спиртов в системах на основе протонно-обменной мембраны. В частности, будет показано, что организация электрохимической конверсии водных растворов этанола в электролизере воды на основе протонно-обменной мембраны [2] позволяет осуществить его холодный старт (при температурах до минус 60°C и ниже), а также обеспечить увеличение производительности (до 2-х раз) при неизменных напряжении электролиза и плотности тока, т.е. энергозатратах на процесс. Будут представлены сравнительные электрохимические характеристики катализаторов вида Pt-IrO_x, Pt-SnO_x и Ir-SnO_x, а также данные о составе продуктов электрохимической конверсии этанола и сравнительные данные о влиянии продуктов его окисления (ацетальдегида и уксусной кислоты) на каталитическую активность платины и иридия в широком диапазоне потенциалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-01070 А.

Литература

- [1] Alexander Buttler, Hartmut Spliethoff “Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, Part 3, 2440-2454 (2018).
- [2] И.В. Пушкарёва, А.С. Пушкарёв, С.А. Григорьев, Е.К. Лютикова, С.В. Акелькина, М.А. Осина, Э.П. Славчева, В.Н. Фатеев “Исследование электрохимической конверсии

водного раствора этанола в электролизере с твердым полимерным электролитом”,
Журнал прикладной химии, Т. 89, Вып. 12, 52-55 (2016).

Композиты на основе Аквиона (Aquivion), содержащие фуллерены и углеродные нанотрубки

В.Н. Постнов, Н.А. Мельникова, А.Г. Новиков, М.С. Лобанова, И.В. Мурин

Кафедра химии твердого тела, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9

Composite materials based on Aquivion with fullerenes and carbon nanotubes

V.N. Postnov, N.A. Melnikova, A.G. Novikov, M.S. Lobanova, I.V. Murin

Department of Solid State Chemistry, Saint Petersburg State University, 199034, St Petersburg, Universitetskaya Emb. 7-9

e-mail: lobanovams8@gmail.com

Сульфированные перфторполимерные мембраны являются перспективными материалами для создания топливных элементов ввиду их химической и термической стабильности и высоких транспортных свойств [1]. Одной из задач современных исследований является создание мембран, альтернативных Нафиону, с улучшенными характеристиками [2]. В качестве такого материала был выбран Аквион, обладающий более короткой боковой цепью и меньшим эквивалентным весом, что значительно влияет на протонную проводимость, диффузионную проницаемость и механические свойства мембраны [3].

Для создания композиционных материалов на основе Аквиона в качестве наполнителей используют волокна карбида кремния [4], волокна $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ [5], фосфаты циркония [6], деагломерированные детонационные наноалмазы [7]. Перспективными допантами для Аквиона являются углеродные наноматериалы, в частности фуллерены, их водорастворимые производные и углеродные нанотрубки (УНТ). Размер фуллеренов и их водорастворимых производных близок к размеру каналов Аквиона, а УНТ могут влиять на структуру каналов и механические свойства. При этом влияние допантов на протонную проводимость мембран до сих пор остается недостаточно изученной областью.

Целью работы является изучение влияния фуллеренов и углеродных нанотрубок на протонпроводящие свойства мембраны Аквион.

В работе представлены результаты исследований по разработке композиционных полиэлектролитов на основе Аквиона, содержащие в качестве допантов фуллерены C_{60} , фуллеренолы $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22-24}$ и углеродные нанотрубки, функционализированные кислотными группами. УНТ получали по методике [8], используя кобальтсодержащий аэросилогель. Катализаторы готовили методом ионного обмена, используя хлорид гексаамминкобальта (III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$). Синтез УНТ проводили методом CVD в режиме кипящего слоя в вертикальном кварцевом реакторе при $t=600^\circ\text{C}$. Морфология наноуглеродных допантов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Величину удельной поверхности определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Содержание кислотных групп определяли титрометрически. Площадь удельной поверхности УНТ составляет $276 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание кислотных групп – $0,7 \text{ ммоль}/\text{г}$. Образцы исследуемых композиционных материалов готовили методом полива. Пленки композитов наносили на текстолитовые подложки с планарными позолоченными электродами. Образцы композитов исследовали методом импедансной спектроскопии в интервале относительной влажности 12-97%.

Было установлено, что введение в Аквион фуллеренов C₆₀ и их водорастворимых производных увеличивает протонную проводимость в области низкой влажности в 2-3 раза. Введение УНТ также обеспечивает заметное увеличение протонной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-08-01651) с использованием оборудования ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

Литература

- [1] P. Xiao, J. Li, H. Tang, Z. Wang, M. Pan «Physically stable and high performance Aquivion/ePTFE composite membrane for high temperature fuel cell application», *J. Membr. Sci.*, vol.442, pp.65–71 (2013).
- [2] S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi, L. Merlo, E. Moukheiber, A.S. Arico, «Performance analysis of short-side-chain Aquivion perfluorosulfonic acid polymer for proton exchange membrane water electrolysis», *J. Membr. Sci.*, vol.466, pp.1-7 (2014).
- [3] E.Yu. Safronova, A.K. Osipov, A.B. Yaroslavtsev, «Short Side Chain Aquivion Perfluorinated Sulfonated Proton-Conductive Membranes: Transport and Mechanical Properties», *Petroleum Chemistry*, vol.58, N2, pp.130–136 (2018).
- [4] T.-E. Kim, S.M. Juon, J.H. Park, Y.-G. Shul, K.Y. Cho, «Silicon carbide fiber-reinforced composite membrane for high-temperature and low-humidity polymer exchange membrane fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.39, pp.16474-16485 (2014).
- [5] C. Lee, J.H. Park, Y. Jeon, J. Park, H. Einaga, Y.B. Truong, I.L. Kyratzis, I. Mochida, J. Choi, Y.G. Shul, «Phosphate modified TiO₂/ZrO₂ nanofibrous web composite membrane for enhanced performance and durability of high temperature PEM fuel cells», *Energy Fuels*, vol.31, N7, pp.7645–7652 (2017).
- [6] M. Casciola, P. Cojocar, A. Donnadio, S. Giancola, L. Merlo, Y. Nedellec, M. Pica, S. Subianto, «Zirconium phosphate reinforced short side chain perfluorosulfonic acid membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cell application», *J. Power Sources*, vol.262, pp.407-413 (2014).
- [7] V.N. Postnov, N.A. Mel'nikova, G.A. Shul'meister, A.G. Novikov, I.V. Murin, A.N. Zhukov, «Nafion- and Aquivion-based nanocomposites containing detonation nanodiamonds», *Russ. J. Gen. Chem.*, vol.87, N11, pp.2754-2755 (2017).
- [8] V.N. Postnov, A.G. Novikov, A.I. Romanychev, I.V. Murin, D.V. Postnov N.A. Mel'nikova, «Synthesis of Carbon Nanotubes from a Cobalt-containing Aerosilogel», *Russ. J. Gen. Chem.*, vol.84, N5, pp.962-963 (2014).

Platinum-based electrocatalysts synthesized by magnetron sputtering

A.I. Mikhalev^{1,2}, O.K. Alekseeva¹, V.N. Fateev¹, E.K. Lyutikova¹, V.V. Markelov¹, V.I. Porembskij¹, W. Xing³, C. Liu³, J. Ge³, Z. Jin³

¹*NRC “Kurchatov Institute”, 1 Kurchatov Sq., Moscow 123182, Russian Federation*

²*Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Science, 7 Leningradsky prt., Moscow 125040, Russian Federation*

³*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 5625 Renmin Street, Changchun 130022, PR China
mail: artem.mikhalev.92@mail.ru*

Catalysts participating in electrochemical reactions (electrocatalysts) are the most important components of various electrochemical systems and especially of polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzers and fuel cells (FC) for hydrogen and renewable energy. Pt-based electrocatalysts are still the only choice for practical PEM systems in spite of intense investigations of alternative (non-precious metals) catalysts [1-3]. However due to the high cost of platinum (e.g., Pt-based electrocatalysts account for over 55% of the FC total cost) it is necessary to reduce the Pt loading. According to the US Department of Energy total Pt-loading (anode + cathode) is required to be below 0.125 mg/cm² in 2017, compared with present status of ~0.4 mg/cm² or more used on cathodes [2]. The Pt loading can be reduced by application of magnetron sputtering technology for electrocatalysts production. Moreover magnetron sputtering allows to create nanostructured electrocatalysts and to produce corrosion resistant coatings on various substrates [3]. This technology has high productivity and is ecologically clean in contrast to common chemical methods of catalyst synthesis.

Operation regimes of magnetron sputtering influence on the structural and physicochemical characteristics of catalytic particles and films. Here we present results of stationary and pulsed magnetron sputtering (PMS) application for Pt (or Pt with carbon additive) deposition on titanium substrate and also on carbon nanomaterials. DC (direct current) magnetron system MIR-1 with the bipolar power source APEL-SB-5BP-1300 was used for the films and coatings deposition (working gas – Ar). Bipolar power source was also used for pulsed bias voltage application to the titanium substrate. Samples were investigated by transition electron microscopy (TEM), energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray absorption near edge structure (XANES), potentiostatic and potentiodynamic electrochemical measurements and other methods. Pt coatings with different microstructure, density, porosity, surface area and therefore electrochemical characteristics were deposited on titanium substrate depending on sputtering regime. It should be noted that Pt/Ti foil system can be used not only to investigate the influence of magnetron regimes on the characteristics of the films but also for the improving of catalytic activity and corrosion/oxidation stability of Ti components for PEM electrolyzer [4,5]. High adhesion to substrate surface was ensured by *in-situ* titanium oxide layer elimination by pulsed Ar ions pretreatment. Very dense Pt coatings obtained by DC magnetron sputtering with pulsed bias voltage applied to the Ti substrate can be used for protection. The coatings deposited using PMS regimes have porous columnar structure with the developed surface. The porosity can be up to 30% for pulsed sputtering with 100 kHz frequency. However these Pt films are dense near the substrate surface thus they can be used as catalytic/protective ones.

Pt coatings deposited on porous Ti plates were tested in sulfuric acid solutions (model conditions) and in PEM electrochemical cell (unitized regenerative fuel cell). All the samples demonstrated a good stability (with the exception of the sample with Pt coating obtained in the DC regime without pulsed bias voltage) for more than 300 hours [5].

Presently platinum nanocatalysts on high surface area carbon supports are the best for fuel cell. Our previous experimental data confirm that DC magnetron sputtering can be used for Pt/C catalysts production. Traditional carbon black (e.g. Vulcan XC-72) and novel carbon materials such as carbon nanofibers (CNF) and reduced graphene oxide (rGO) were used as supports. Pt/CNF catalyst demonstrated excellent electrochemical properties and good performance in a high temperature PEM FC; stability was higher than that of Pt/Vulcan XC-72 [6]. In our new experiments we used mid-frequency (10-100 kHz) pulsed DC sputtering and produced some rather effective Pt catalysts on graphene-based supports.

It should be noted that carbon substrates used in fuel cell technology suffer from corrosion which could cause permanent carbon loss and even the catalyst degradation; platinum further accelerates the carbon corrosion rate [3,7]. Experiments are carried out to assess the possibility of carbon protection by metal oxide (titanium oxide, tin oxide) film deposition by magnetron sputtering. New Pt nanocatalysts on carbon-free metal oxide-based supports are also under consideration.

Acknowledgements:

This research was done in the frame of the joint project “Catalyst layers based on modified graphene-type materials” with financial support of RFBR according to the research project № 18-53-53025 and the National Natural Science Foundation of China (project № 21811530078).

References

- [1]. Sheng Sui, Xiaoying Wang, Xintong Zhou, Yuehong Su, Saffa Riffat and Chang-jun Liu. “A Comprehensive Review of Pt Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: Nanostructure, Activity, Mechanism and Carbon Support in PEM fuel cells”. *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 1808–1825 (2017)
- [2]. Foteini M. Sapountzi, Jose M. Gracia, C.J. (Kees-Jan)Weststrate, Hans O.A. Fredriksson and J.W. (Hans) Niemantsverdriet. “Electrocatalysts for the Generation of Hydrogen, Oxygen and Synthesis Gas”. *Progress in Energy and Combust. Sci.*, vol.58, pp. 1–35 (2017)
- [3]. O.K. Alexeeva and V.N. Fateev. “Application of the Magnetron Sputtering for Nanostructured Electrocatalysts Synthesis”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 3373-3386 (2016)
- [4]. Vladimir Fateev, Olga Alekseeva, Elena Lutikova, Vladimir Porembskiy, Sergey Nikitin and Artem Mikhalev. “New Physical Technologies for Catalyst Synthesis and Anticorrosion Protection”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 10515-10521 (2016)
- [5]. Olga K. Alekseeva, Elena K. Lutikova, Vladimir V. Markelov, Vladimir I. Porembsky and Vladimir N. Fateev. “Stationary and Pulsed Magnetron Sputtering Technologies for Protective/Catalyst Layer Production for PEM Systems”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 799-811 (2018)
- [6]. Sergey A. Grigoriev, Vladimir N. Fateev, Elena K. Lutikova, Alexander S. Grigoriev, Dmitri G. Bessarabov, Xing Wei and Junjie Ge. “CNF-supported Platinum Electrocatalysts Synthesized Using Plasma-Assisted Sputtering in Pulse Conditions for the Application in a High-Temperature PEM Fuel Cell”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, pp. 2085-2096 (2016)
- [7]. N. R. Elezovic, V. R. Radmilovic and N. V. Krstajic. “Platinum Nanocatalysts on Metal Oxide Based Supports for Low Temperature Fuel Cell Applications”. *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 6788–6801 (2016)

Катодные материалы ТОТЭ на основе купрата празеодима

Н.В. Лысков

ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д.1

Cathode materials for SOFCs based on praseodymium cuprate

N.V. Lyskov

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academican Semenov, 1*

e-mail: lyskov@icp.ac.ru

Среди купратов редкоземельных элементов Ln_2CuO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ и т.д.) наиболее перспективным с точки зрения применения в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в среднетемпературном (СТ) интервале $500\text{--}800^\circ\text{C}$, является соединение Pr_2CuO_4 [1, 2]. В настоящей работе рассмотрены различные варианты химической модификации Pr_2CuO_4 с помощью гетеро- и изовалентного допирования. Изучено влияние структурных параметров на электропроводящие свойства допированных купратов. Проведено исследование их термомеханической и химической совместимости с материалом твердого электролита GDC, а также электрохимического поведения в реакции восстановления кислорода в качестве катодных материалов. Кроме того рассмотрены технологические возможности повышения электрохимической производительности катодов на основе Pr_2CuO_4 за счет перехода от однофазного электрода к композитному. Определены оптимальные составы композитных электродов, обладающих наибольшей электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода. Из анализа полученных результатов выбраны наиболее перспективные материалы для использования в качестве катодов СТ-ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831).

Литература

- [1] N.V. Lyskov, M.S. Kaluzhskikh, L.S. Leonova, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov «Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4 cathode for IT-SOFC», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, N23, pp. 18357–18364 (2012).
- [2] L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, D.I. Petukhov, G.N. Mazo «Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells», *J. Alloys Compd.*, vol. 605, pp. 89–95 (2014).

Результаты испытаний демонстрационного образца генератора кислорода на основе высокотемпературных электрохимических устройств

Е.И. Чернов¹, Д.А. Лялин¹, А.С. Липилин², А.В. Никонов²

¹АО «ЭКОН» 249037, Обнинск, Калужской обл, ул. Лесная, д.9

²ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловской обл., ул. Амундсена, д.106

The testing results of the oxygen generator prototype based on the high temperature electrochemical devices

E.I. Chernov¹, D.A. Lyalin¹, A.S. Lipilin², A.V. Nikonov²

¹JSC "ECON", 249037, Obninsk, Kaluga region, Lesnaya st., 9

²IEP UD RAS, 620016, Ekaterinburg, Sverdlovsk region., Amundsen st., .106

e-mail: econ@econobninsk.ru

Актуальность обеспечения доступности кислорода и его смесей, особенно в регионах с неразвитой инфраструктурой кислородоснабжения, ежегодно подтверждается печальной статистикой материального ущерба при ликвидации лесных пожаров и, к сожалению, зачастую оплачивается человеческими жизнями.

В соответствии с озвученными на предыдущей конференции планами, в 2017 году для демонстрации принципиальной реализуемости изделия и технологии был изготовлен и испытан действующий макет генератора кислородных смесей. Электрохимическая часть демонстрационного образца состояла из 10 последовательно соединенных по току и параллельных по газовым потокам единичных элементов (рис. 1). Геометрическая площадь элемента - 2 см². Электролит YSZ изготовлен в АО «Экон». Состав электродов: 60 масс.% La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} + 40 масс.% Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-δ}. Электроды пропитывали раствором Pr(NO₃)₃. Токоспроходы и шины изготовлены из стали Crofer 22 APU.

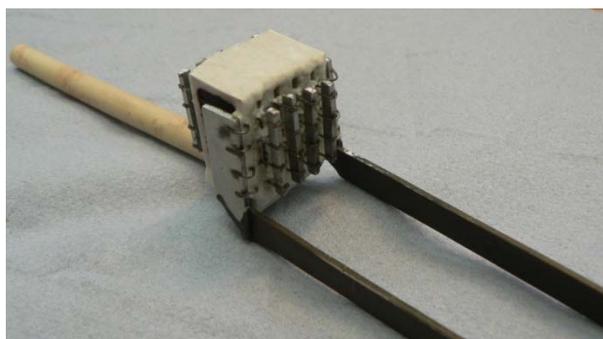


Рис. 1. Внешний вид электрохимической части демонстрационного образца.

Целевая производительность - 1 л/ч - была достигнута в стендовых условиях при напряжении 35,4 В и силе тока 0,6 А. Полученное падение напряжения оказалось в несколько раз выше, чем значение, рассчитанное на основании предварительных испытаний единичных элементов. В результате на штатном источнике питания напряжением 12 В была обеспечена выработка кислорода с расходом 0,19 мл/ч при температуре 800 °С. Вольтамперная характеристика, полученная при испытаниях в штатной комплектации макета, представлена на рис. 2.

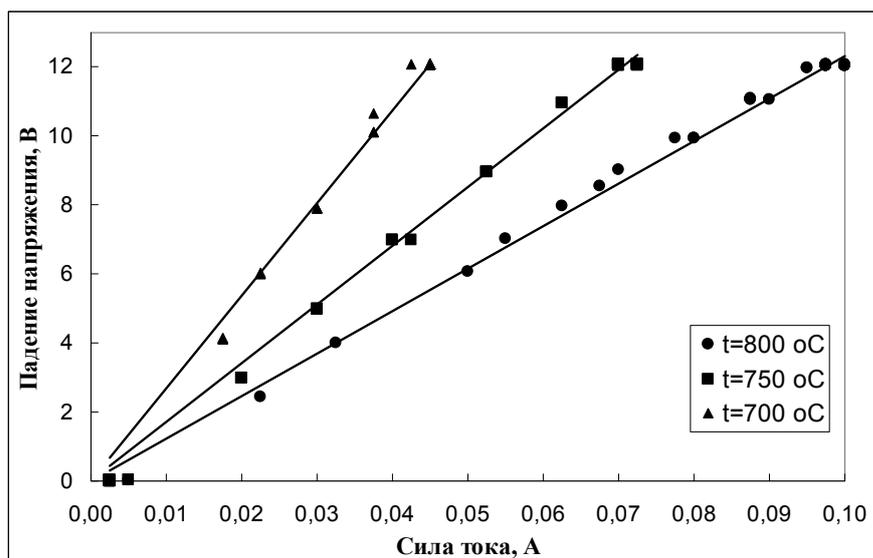


Рис. 2. Вольтамперная характеристика демонстрационного образца.

В рамках испытаний была оптимизирована компоновка изделия и отработаны алгоритмы автоматической системы управления. Было проведено 6 полных термоциклов (без учета технологических и стендовых) с суммарной наработкой оборудования 200 часов, из них 60 часов в режиме генерации кислорода. Выход на температуру генерации кислорода в полностью автоматическом режиме занимал 6 часов (максимальная скорость нагрева/охлаждения составляла 2 °С/мин).

В докладе представлены предположения о причинах повышенного напряжения, анализ и статистика результатов испытаний, а также пути дальнейшего совершенствования электрохимической части и вспомогательного оборудования для создания коммерчески ориентированного образца генератора кислородных смесей.

Развитие численной одномерной модели батареи ТОТЭ

Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин

ИФТТ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2

Development of numeric one-dimensional SOFC stack model

Yu.S.Fedotov, S.I.Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Moscow distr., Chernogolovka, Academician Ossipyan str., 2

В силу большого числа и сложности явлений, протекающих одновременно при работе ТОТЭ, вид описывающей их модели в большой степени зависит от целей, которые перед ней ставятся. Это обуславливает широкую вариативность моделей ТОТЭ в литературе: начиная от аналитических моделей электродов и заканчивая комплексными трёхмерными моделями батарей. Размерность моделей встречается совершенно любая, от 0D до 3D, каждая находит свою нишу применимости [1].

Целью настоящей работы была модель, отвечающая на основные вопросы, возникающие при проектировании системы энергоустановки к характеристикам батареи ТОТЭ и реакциям батареи на внешние условия. Прежде всего, это вольт-амперная и тепловая характеристики, а также характеристика состава выхлопных газов в зависимости от рабочей температуры, состава и расходов подаваемых реагентов. В конечном итоге, в достаточно широкой области допущений все они могут быть непосредственно получены из вольт-амперной характеристики, расчёт которой и является основной задачей, решаемой моделью.

Ранее нами была реализована одномерная модель батареи ТОТЭ [2], учитывающая чистые омические потери в ТОТЭ, в основном проистекающие из сопротивления электролита, и влияние локального химического состава топливных газов на ЭДС элементов. Модель была успешно применена для описания экспериментальных вольт-амперных характеристик батарей электролит-поддерживаемых ТОТЭ (рисунок 1) и расчёта теоретически достижимых КПД системы в различных конфигурациях.

Её достоинством, несомненно, является простота — единственным параметром ТОТЭ в этой модели служит его омическое сопротивление, при этом она адекватно описывает нелинейные особенности в начале и конце характеристики.

Однако в случае анод-, а также металл-поддерживаемых ТОТЭ линейные омические потери в электролите теряют монополию, а модель значительно хуже описывает экспериментальные данные по двум основным причинам: пренебрежения газодиффузионными потерями в поддерживающем аноде и значительность доли нелинейных потерь в электродах, прежде всего в катоде, в общих диссипативных потерях в ТОТЭ.

Для аккуратного учёта обозначенных явлений была, во-первых, заметно улучшена реализация модели. Её изначальная простота позволяла получать решение системы уравнений с использованием простейших программных возможностей без привлечения специальных знаний вычислительной математики. С целью упрощения процесса доработки и надстройки модель была перенесена в специализированную среду Comsol Multiphysics, предназначенную для численного решения различных уравнений математической физики. В дополнение к увеличению точности получаемого решения и кратному сокращению временных затрат это позволило автоматизировать

перебор параметров при вычислениях и в общем итоге сократить время расчёта вольт-амперных характеристик примерно на два порядка. Во-вторых, в уравнения были внесены соответствующие изменения, адресованные учёту газодиффузионных потерь и нелинейной поляризационной характеристики катода, проведена проверка стабильности сходимости задачи при различных параметрах.

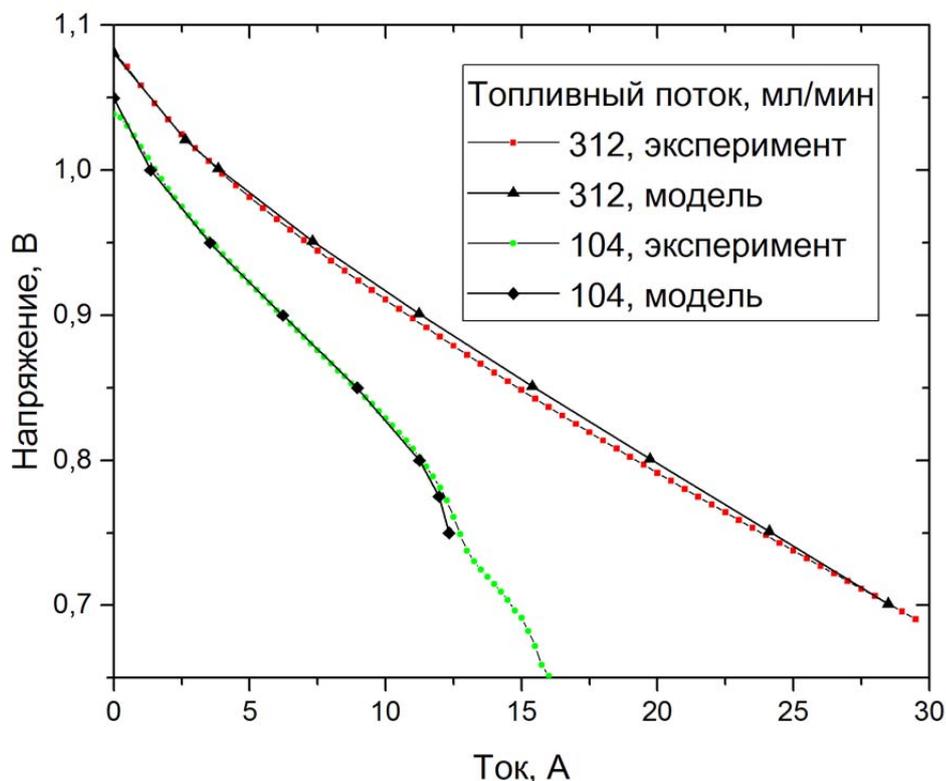


Рисунок 1 — Описание предыдущей моделью экспериментальных данных, полученных на сборке из 5 электролит-поддерживаемых ТОТЭ размером 100x100 мм. Данные приведены к 1 элементу.

Доклад посвящён анализу результатов, полученных с помощью усовершенствованной модели, в том числе при описании экспериментальных зависимостей и оценке влияния вновь учтённых факторов на характеристику батареи ТОТЭ.

Список литературы

- [1] R.Bove, S.Ubertini, “Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques (Fuel Cells and Hydrogen Energy)”, *Springer*, 412 p. (2008), ISBN 978-1-4020-6995-6.
- [2] Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин, “Брутто-КПД энергоустановки на ТОТЭ”, *Тезисы конференции «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»*, (2017).

Архитектура электрохимического генератора мощностью 5 кВт на базе батарей ТОТЭ

Н.Ф.Вершинин¹, Ю.С.Федотов^{1,2}, А.В. Самойлов^{1,2}, С.И.Бредихин^{1,2}

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

²*МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московской обл., пер. Институтский, д.9*

Architecture of 5 kW SOFC power generation system

N.F. Vershinin, Yu. S. Fedotov, A.V. Samoylov, S.I. Bredihin

*Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow District, 2 Academician Ossipyan str., 142432 Russia*

¹*Moscow Institute of Physics and Technology,
141701, Dolgoprudny, Moscow Region, per. Institutskiy, 9*

mail: vershinin@issp.ac.ru

Рассмотрена архитектура стенда электрохимического генератора мощностью 5 кВт на базе батарей ТОТЭ. Архитектура соответствует ГОСТ ИЕС 62282-3-201-2015[1-4] и имеет в своем составе все необходимые системы указанные в данном документе. Управление стендом реализовано на АСУ " FC_STAND" и включает в себя следующие основные элементы - систему подготовки топлива, систему подготовки окислителя, систему вентиляции, систему подготовки воды, систему терморегулирования, модули топливных элементов, систему выдачи мощности, система выработки решений и отображения информации. Электрическая часть включает три канала преобразования: - ТОТЭ → нагрузка, ТОТЭ → буферная батарея аккумуляторов (ББА) и ББА → нагрузка. Данное построение позволяет обеспечить безопасную работу ТОТЭ при быстрых колебаниях величины нагрузки. АСУ осуществляет контроль как электрических, так и тепловых параметров преобразователя и защищает ТОТЭ при различных аварийных ситуациях. Для отработки рабочих программ системы управления используется оригинальное программное обеспечение на персональном компьютере, позволяющее он-лайн регистрировать рабочие характеристики устройства и оперативно вносить изменения в рабочие программы по результатам произведенных измерений. Программа испытаний автоматизирована и адаптирована для длительных тестов и слабых изменений характеристик ключевых элементов.

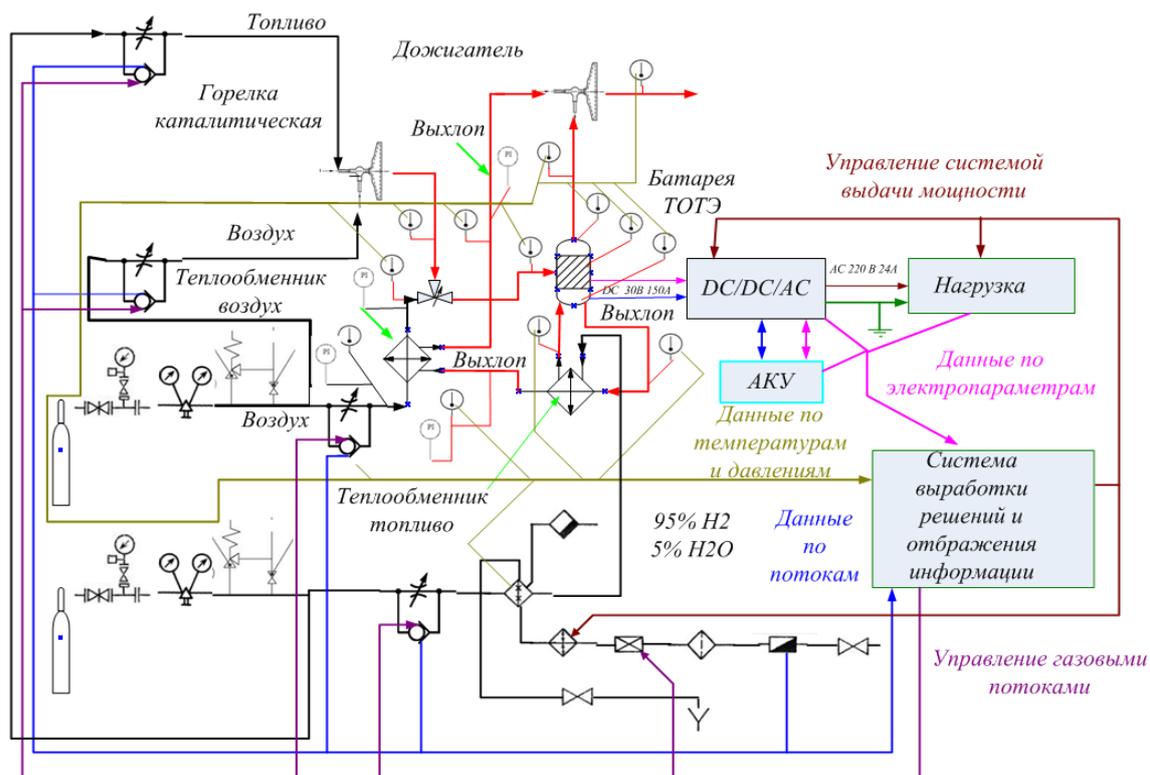


Рисунок 1. Принципиальная схема генератора мощностью 5 кВт на твердооксидных топливных элементах. Основные элементы:

1 Подача тепловой и электроэнергии; 2 подача топлива; 3 система подготовки топлива; 4 окислитель; 5 система подготовки окислителя; 6 инертный газ; 7 система вентиляции; 8 вода; 9 система терморегулирования; 10 модули топливных элементов; 11 система подготовки воды; 12 САУ; 13 система преобразования энергии; 14 встроенный накопитель энергии; 15 рекуперированное тепло; 16 потери тепла; 17 отработанные и вентиляционные газы; 18 выходная электрическая мощность; 19 EMD EMI вибрация.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 17-79-30071 «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок».

Литература

- [1] ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014
- [2] ГОСТ Р МЭК 62282-3-100—2014
- [3] ГОСТ Р МЭК 62282-3-200—2014
- [4] ГОСТ Р 56188.1-2014

Электрохимический генератор на твердооксидных топливных элементах с высоким коэффициентом использования топлива

С.И. Сомов

ООО «ИнЭнерджи», 115201, Москва, 2-ой Котляковский пер., 18

Electrochemical generator based on solid oxide fuel cells with high fuel utilization

S.I. Somov

LLC "Inenergy" 115201, Russia, Moscow, 2nd Kotlyakovskiy Lane 18

e-mail: s.somov@inenergy.ru

Среди преимуществ твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) важнейшим является высокий к.п.д. преобразования энергии топлива в электрическую энергию. Большинство электрохимических генераторов на ТОТЭ имеют к.п.д. на уровне 50%. К.п.д. преобразования энергии топлива в электрическую энергию для генератора австралийской компании «Ceramic Fuel Cell, ltd» достигает 60%. Актуальным является дальнейшее повышение к.п.д. энергоустановок. При этом, качестве основного направления разработок рассматривается создание комбинированных энергоустановок, где высокопотенциальное тепло ТОТЭ, либо энергия не полностью окисленные топливные газы, выходящие из анодного пространства, используются в тепловой машине, вырабатывающей механическую энергию, которая далее преобразовывается в электричество с помощью генератора [1]. Хотя это традиционный путь повышения к.п.д., и его пытаются реализовать с начала 60-х годов прошлого века, однако, пока он не получил практического воплощения. Причины в том, что такие комбинированные установки эффективны при мощностях начиная с одного мегаватта и выше, и очень сложно эксплуатировать комбинированные установки, в которых одновременно реализованы совершенно разные принципы преобразования энергии.

С другой стороны, в самом электрохимическом генераторе можно достигнуть примерно такого же уровня к.п.д., что и в комбинированной ко-генерирующей энергоустановке. К.п.д. электрохимического генератора можно представить как произведение двух множителей: - электрического к.п.д. (характеризуется выходным напряжением элемента) и коэффициента использования топлива.

$$\eta = \eta_{El} \cdot \eta_{FU} \quad (1),$$

где, электрический к.п.д.:

$$\eta_{El} = nFU_{cell} / \Delta H_r \quad (2).$$

Здесь: n – число электронов, участвующих в анодной реакции полного окисления молекулы топливного газа; F – константа Фарадея; U_{cell} – напряжение, снимаемое с единичного элемента; ΔH_r – энтальпия реакции окисления топлива (нижняя теплота сгорания).

η_{FU} – это коэффициент использования топлива в генераторе, равный доли топлива, которое окисляется электрохимически в топливном элементе, по отношению к общему потоку топлива, подаваемого в систему.

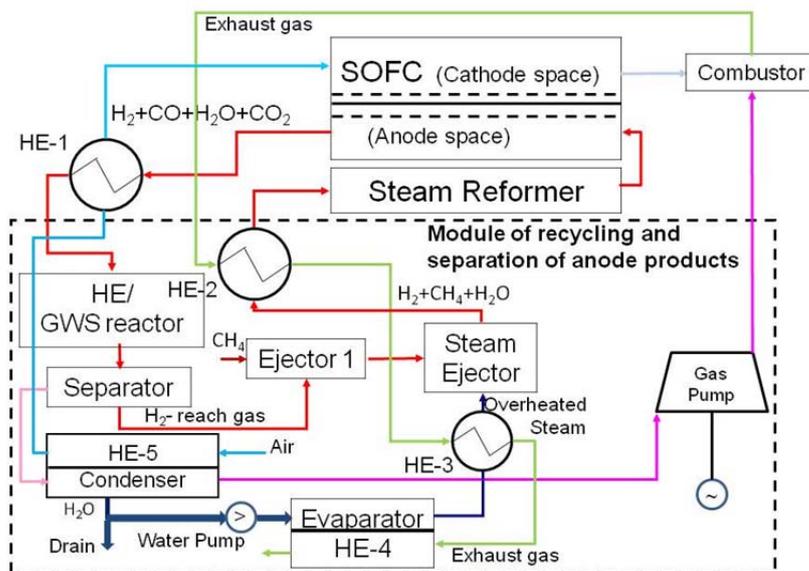
Возможности повышения электрического к.п.д. весьма ограничены, так как с повышением выходного напряжения элемента быстро снижается электрическая мощность и коэффициент использования топлива. Обычно, выходное напряжение

твердооксидного топливного элемента находится в интервале 0,6 – 0,8 В; соответственно, электрический к.п.д. находится в интервале 0,577 – 0,769, при использовании метана в качестве первичного топлива.

Кроме повышения к.п.д. имеется еще ряд условий, которые следует обеспечить для стабильной работы электрохимического генератора. Это – предотвращение выпадения углерода в топливных газовых каналах при работе топливного элемента на углеводородном топливе; обеспечение устойчивой работы электрохимического генератора в различных режимах, включая, разогрев и включение, работа при вариациях нагрузки, и остановка работы топливного элемента.

Основные возможности повышения к.п.д. связаны именно с повышением коэффициента использования топлива в электрохимическом генераторе. Верхнее предельное значение коэффициента использования топлива в самом твердоэлектролитном электрохимическом элементе не превышает 80%, однако, на практике оно заметно ниже этого значения. Повысить коэффициент использования топлива в электрохимическом генераторе можно, возвращая компоненты топлива из отработанных анодных газов на вход батареи. При этом, рециркуляция анодных газов сама по себе не приводит к повышению топливной эффективности системы. Для достижения полезного эффекта надо извлекать из анодных газов топливные компоненты, и добавлять их во входящую топливную смесь, а продукты полного окисления (пары воды и диоксид углерода) удалять из системы. Известен целый ряд технических решений, где реализован данный подход. Обычно, конденсируют воду в анодных продуктах, либо, удаляют диоксид углерода путем конденсации в виде жидкой или твердой фазы.

Рис.1. Блок-схема электро-химического генератора на ТОТЭ с рециркуляцией и сепарацией анодных газов.



Разрабатываемый нами способ повышения топливной эффективности Э.Х.Г. представлен на блок-схеме, изображенной на рис. 1. Здесь анодные газы рециркулируют за счет эжекторных насосов, в одном из которых используется энергии сжатого топливного газа, а второй эжекторный насос работает за счет энергии сжатого и перегретого водяного пара. Газы, выходящие из анодного пространства, поступают в реактор водяного газа, где СО превращается в CO_2 , с образованием H_2 , из водяного пара. Далее эти газы поступают в сепаратор на основе пористой мембраны, где за счет диффузии Кнудсена происходит преимущественное отделение водорода.

Проведено математическое моделирование процессов в Э.Х.Г. при его работе на метане. Оно показало, что рециркуляция с сепарацией приводит к повышению

топливной эффективности системы. На рис. 2 приведены зависимости коэффициента использования топлива в генераторе и его общего к.п.д. от коэффициента рециркуляции, K_{R-C} .

Рециркуляция с сепарацией не только повышает коэффициент использования топлива, но одновременно несколько увеличивает э.д.с. электрохимических элементов, что показано на рис. 3

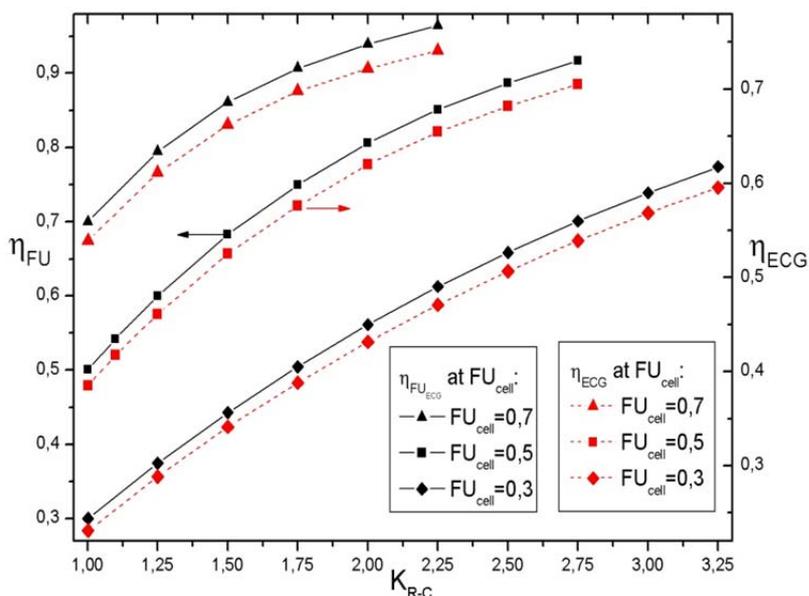


Рис. 2. Зависимость коэффициента использования топлива в Э.Х.Г., η_{FU} , и общего к.п.д. генератора, η_{ECG} , от коэффициента рециркуляции анодных газов.

K_{R-C} – равен отношению молярного потока газа, поступающего в анодное пространство, к молярному потоку газа в отсутствии рециркуляции, и при том же самом значении потока топлива на входе. Если нет потока газа через сепаратор, то $K_{R-C}=1$.

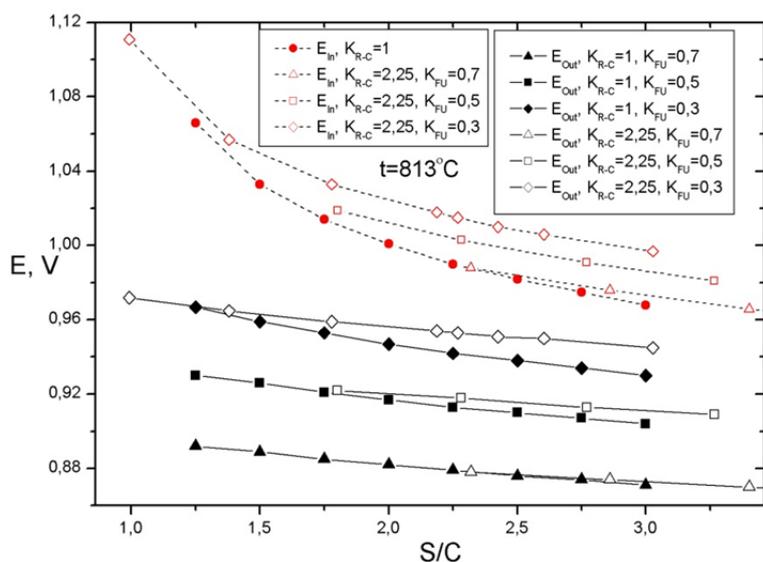


Рис. 3. Э.д.с. на входе и выходе электрохимического элемента в зависимости от параметра S/C при различных значениях коэффициента использования топлива в элементе. S/C – отношение пара к углероду в топливной смеси.

Таким образом, рециркуляция анодных газов с сепарацией водорода в мембранном аппарате приводит к заметному повышению коэффициента использования топлива в электрохимическом генераторе, а также, его общего к.п.д. Кроме того, при дополнительной регулировке параметров топливной подсистемы данная схема позволяет генератору работать на различных видах углеводородного топлива.

Литература

[1] Патент RU261873C2

Получение водорода расщеплением воды на кислородных мембранах

М.В.Патракеев, А.А.Марков, И.А.Леонидов, В.Л.Кожевников

ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91

Hydrogen generation by water splitting on oxygen membranes

M.V.Patrakeev, A.A.Markov, I.A.Leonidov, V.L.Kozhevnikov

ISSC UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya, 91

mail: patrakeev@ihim.uran.ru

Роль водорода как энергоносителя и химического реагента непрерывно возрастает, что стимулирует не только увеличение объемов его производства, но и создание новых технологий получения. Возрастающие требования к чистоте водорода связаны с ожидаемой широкой коммерциализацией топливных элементов на протонных мембранах, которые благодаря высокой удельной мощности, быстрому запуску и мгновенному отклику на изменение нагрузки перспективны для использования в автомобилестроении. Содержание монооксида углерода в водороде для таких топливных элементов не должно превышать 20 ppm [1]. Поэтому в последние десятилетия большое внимание уделяется разработке технологий получения водорода путем расщепления воды. Преимущество таких технологий связано с использованием неограниченного возобновляемого ресурса и получением исходно чистого продукта. Концепция получения водорода расщеплением воды:



в реакторе с использованием кислородных мембран на основе оксидов со смешанной проводимостью впервые появилась в литературе в 1982 году [2]. Заметное количество водорода по реакции (1) может быть получено лишь при очень высоких температурах. При 950 °С константа равновесия данной реакции составляет $\sim 2 \cdot 10^{-8}$. Тем не менее, постоянное удаление кислорода из реакционной зоны с помощью кислородной мембраны приводит к смещению равновесия вправо, что позволяет интенсифицировать процесс получения водорода. Для повышения эффективности удаления кислорода из зоны реакции (1), его химически связывают на проникающей стороне мембраны. Это позволяет организовать получение еще одного полезного продукта путем парциального окисления метана в синтез газ:



Продуктивность сопряженных процессов получения водорода (1) и синтез газа (2) определяется свойствами материала мембраны и условиями, в которых она работает.

Настоящая работа имеет две цели: разработка материалов кислородных мембран, ориентированных на использование в специфических условиях получения водорода путем расщепления воды, и изучение особенностей протекания сопряженных процессов в условиях реакторных испытаний мембран. Парциальное давление кислорода на питающей стороне мембраны определяется составом паро-водородной смеси и лежит в интервале $10^{-12} - 10^{-8}$ атм. Эта особенность делает бессмысленным использование материалов с высокой дырочной проводимостью, но повышает требования к кислород-ионной и электронной проводимости оксидов.

При решении задач, связанных с особенностями протекания процессов, эксперименты были организованы таким образом, чтобы их результаты могли составить основу для разработки новых технологий получения водорода. В исследованиях использовались трубчатые мембраны с эффективной поверхностью не менее 10 см^2 , для того, чтобы тепловые эффекты на мембране, были значимыми. Контроль температуры осуществлялся непосредственно внутри мембраны. Газы-носители использовались только на стадии вывода реактора на рабочий режим, после чего в реакционные зоны подавался чистый водяной пар и чистый метан. Цель данной части исследования состояла в изучении влияния условий (температура, материал мембраны и ее геометрия, потоки пара и метана, состав и расположение катализатора) на параметры двух сопряженных процессов – получения водорода на питающей стороне мембраны и получения синтез газа на ее проникающей стороне.

Показано, что использование трубчатых керамических мембран из ферритов лантана-стронция толщиной 1 мм позволяет достичь при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ продуктивности $2.3 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$ по водороду и около $6 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$ по синтез газу. Рассматриваются подходы к разработке новых мембранных материалов, работающих в условиях получения водорода. Согласно предварительным исследованиям термодинамических и транспортных характеристик, ферриты, частично замещенные марганцем и молибденом, демонстрируют благоприятное сочетание свойств для использования в мембранных реакторах получения водорода. Обсуждаются особенности данных материалов и проблемы, связанные с их использованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-08-01029)

Литература

- [1] W. Ruettinger, O. Ilinich, R.J. Farrauto, “A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications.”, *J. Power Sources*, vol.118, pp. 61–65 (2003)
- [2] J. Lede, F. Lopicque, J. Villermaux, B. Cales, A. Ounalli, J.F. Baumard, A.M. Anthony, “Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water: preliminary investigations.”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.7, pp. 939–950.

Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов

А.В.Самойлов¹, Ю.С.Федотов², С.И.Бредихин²

¹МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московской обл., пер. Институтский, д.9
²ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Reformer for solid oxide fuel cell based power plant

A.V.Samoilov¹, Yu.S.Fedotov², S.I.Bredikhin²

¹Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow Region, per. Institutskiy, 9
²Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyayn, 2

e-mail: alekzander.samoilov@gmail.com

Проблема разработки энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) несмотря на многолетние усилия исследователей многих стран до настоящего времени остается одной из востребованных тематик водородной энергетики. Причина заключается в высоком КПД и экологичности, малом уровне шума, вибрации и выбросов и определенной всеядности к используемым топливам для получения рабочего тела в виде синтез-газа. В последние годы интерес к созданию энергоустановок на основе ТОТЭ подогревается возможностью их миниатюризации и многофункциональности их применения. Основными частями энергоустановки являются батарея на основе ТОТЭ, генератор (риформер) для получения синтез-газа и системы, обеспечивающие работу энергоустановки. В настоящей работе основное внимание будет обращено на расчетную проработку и экспериментальные исследования риформера, предназначенного для работы в составе энергоустановки, включающей батареи на базе ТОТЭ, мощностью 0,5-2 кВт.

В процессе парциального окисления метана используется мольное отношение ($O_2/C= 0,56 - 0,68$) в быстрой и сильно экзотермической реакции с образованием синтез-газа в соотношении H_2/CO 2:1 (1).



По сравнению с процессом паровой конверсии процесс парциального окисления имеет ряд преимуществ, таких как компактность установки, скорость запуска процесса и скорость протекания реакции. Также большим достоинством парциального окисления является то, что процесс не требует дополнительной подачи тепла непосредственно в зону реакции. Недостатками процесса являются возможность закоксовывания катализатора и потеря КПД из-за сжигания части топлива, по сравнению с паровой конверсией. В данной работе был проведен термодинамический расчет границы возможного выпадения углерода в риформере. Введем параметр $\alpha_{возд}$ – стехиометрический коэффициент избытка воздуха. Он равен

$$\alpha_{возд} = \left(\frac{V_{O_2}}{2 \cdot V_{CH_4}} \right)_{выход} \quad (2)$$

Ниже в таблице 1 и на рисунке 1 приведены результаты расчетов для определения области проведения реакции, свободной от образования углерода в форме графита. Видно, что при $\alpha_{возд} > 0,3$ и температуре выше 702°C образование углерода термодинамически невозможно.

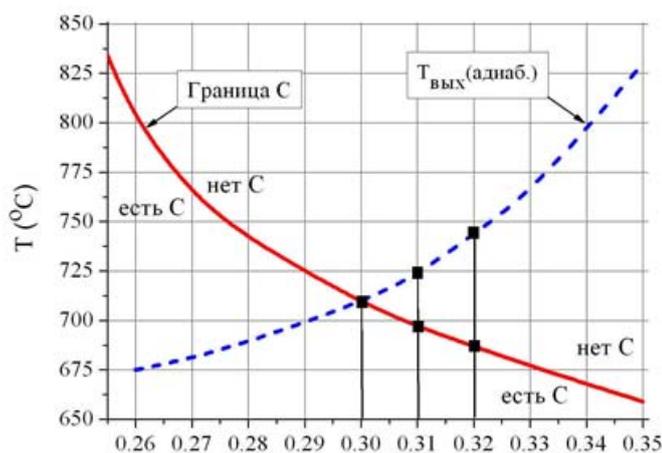


Рисунок 1 – Расчет границы возможного выпадения углерода ($P = 1,2$ атм)

Таблица 1 – Термодинамическая граница выпадения углерода по температуре $T_{\text{мин}}$ при давлении $P = 1,0$ и $1,2$ атм (абс.) в зависимости от $\alpha_{\text{возд}}$ при воздушной конверсии метана

$\alpha_{\text{возд}}$	0.255	0.26	0.27	0.28	0.30	0.31	0.32	0.33	0.35
$T_{\text{мин}} (^{\circ}\text{C})$ при $P=1,0$ атм	827	793	756	733	702	690	679	670	652
$T_{\text{мин}} (^{\circ}\text{C})$ при $P=1,2$ атм	834	801	764	741	709	697	687	677	659

До сих пор в научной литературе нет общепринятого мнения по процессу парциального окисления метана: является ли термодинамическое условие отсутствия углеродообразования достаточным или хотя бы необходимым. Это объясняется существованием сильных температурных и концентрационных градиентов между катализатором и потоком в зоне расходования кислорода, а также сложной и до конца не изученной кинетикой парциального окисления метана в целом и кинетикой выпадения углерода в частности. Окончательный вывод может быть сделан только при экспериментальных испытаниях конкретного катализатора.

Поэтому разработанный риформер был испытан в процессе парциального окисления метана (таблица 2). Слишком большие расходы компонентов не позволяют его использовать в энергоустановке. Поэтому были проведены расчеты по математической модели протекания процесса с учётом кинетики с целью подбора расходов оптимальных для использования продуктов конверсии в топливном элементе.

Таблица 2. Результаты испытаний

CH_4 , $\text{м}^3/\text{ч}$	Air , $\text{м}^3/\text{ч}$	$\alpha_{\text{возд}}$	T_1 , $^{\circ}\text{C}$	T_2 , $^{\circ}\text{C}$	T_3 , $^{\circ}\text{C}$	H_2 , мол %	CO , мол %	CH_4 , мол %	CO_2 , мол %	H_2O , мол %	N_2 , мол %
1	2,5	0,26	692	663	33	30,01	13,52	5,57	3,22	3,44	44,12
1	2,8	0,29	727	693	30	32,54	15,33	2,17	2,52	3,17	44,28
3	8,4	0,29	885	858	120	35,9	18,06	0,08	1,08	2,38	42,51
3	9	0,3	942	923	118	33,72	17,27	0,01	1,34	3,51	44,14
5	15	0,31	968	959	160	33,63	17,38	-	1,23	3,61	44,14
5	16	0,33	1083	1028	169	31,38	16,67	-	1,42	4,8	45,73

Результаты расчетов приведены на рисунке 2. Видно, что экспериментальные данные (точки) в целом соответствуют теоретическим расчетам; также видно что аналогичный состав на выходе можно получить при меньших расходах исходных компонентов $0,25 \text{ м}^3/\text{ч}$ CH_4 и $0,56 \text{ м}^3/\text{ч}$ воздуха.

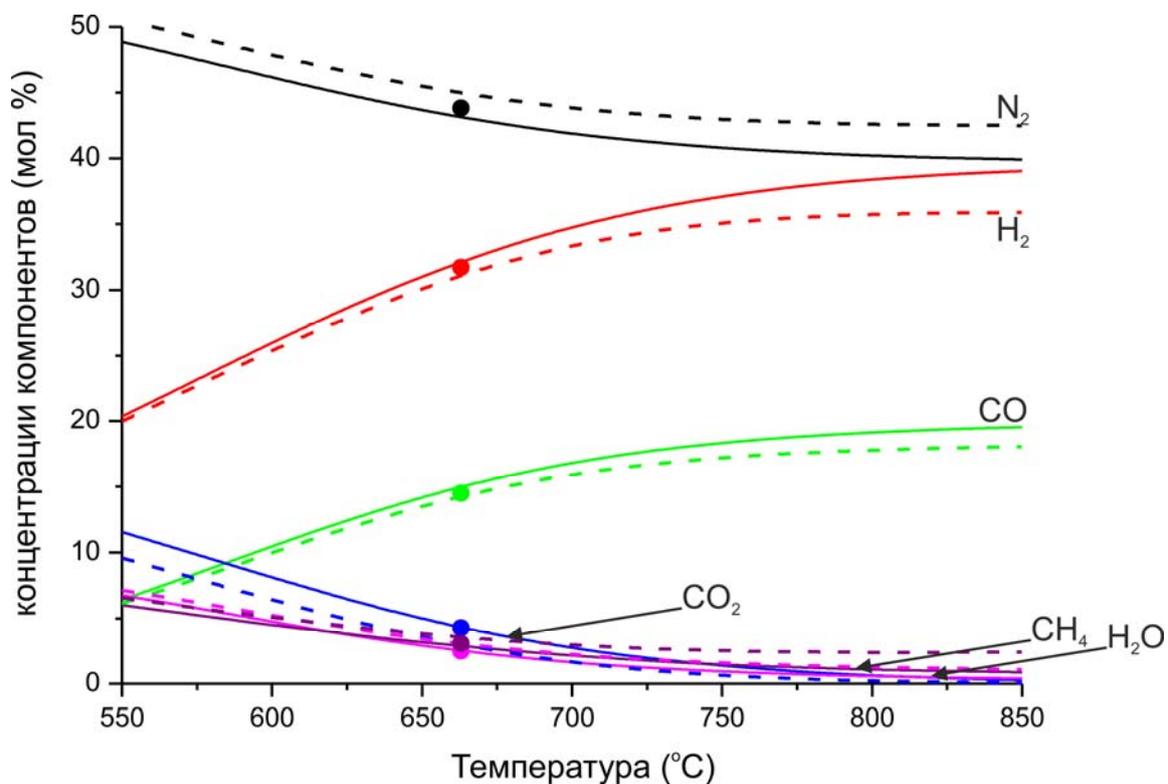


Рисунок 2 – Профили концентраций (мол %) при воздушной конверсии метана: сплошные линии – 1 м³/ч CH₄ и 2.5 м³/ч воздуха (α_{возд} = 0,26); пунктирные линии – 0.25 м³/ч CH₄ и 0.56 м³/ч воздуха (α_{возд} = 0,3). Точки – экспериментальные данные

Исследование систем хранения и генерации водорода на основе амминборана и соединений переходных металлов

**А.М.Горлова^{1,2}, Н.Л.Кайль¹, О.В.Комова¹, О.В.Нецкина¹, Г.В.Одегова¹,
А.В.Ищенко¹, О.А.Булавченко¹, В.И.Симагина¹**

¹*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, д.5*

²*Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск,
ул. Пирогова, д.1*

Study of hydrogen storage and generation systems on the basis of ammonia borane and compounds of transition metals

**A.M.Gorlova^{1,2}, N.L.Kayl¹, O.V.Komova¹, O.V.Netskina¹, G.V.Odegova¹,
A.V.Ishchenko¹, O.A.Bulavchenko¹, V.I.Simagina¹**

¹*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Lavrentiev ave., 5*

²*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Pirogov str., 1*

mail: gorlova@catalysis.ru

В последнее время в мире активно обсуждается переход на альтернативную энергетику, основным преимуществом которой является практически полное отсутствие вредных выбросов в атмосферу. Одной из её отраслей является водородная энергетика. Однако для использования H_2 в качестве источника энергии требуется разработка компактных и безопасных систем хранения водорода. Их важной характеристикой является гравиметрическая емкость по H_2 (ГЕС H_2), которая определяется как отношение массы выделившегося водорода к общей массе водородгенирующей композиции. В гидридах водород хранится в химически связанном виде. В частности, амминборан (NH_3BH_3 , АБ), содержащий 19,6 мас.% H, как перспективная система хранения и генерации водорода является объектом интенсивных исследований в течение последних 10 лет [1]. Важно отметить, что температура функционирования топливного элемента с протонообменной мембраной накладывает ограничения на температуру внешнего нагрева реактора при получении H_2 из гидрида.

Термолиз и каталитический гидролиз АБ являются двумя основными подходами к выделению H_2 из NH_3BH_3 . Термолиз АБ при температурах ниже 100 °С проходит через длительный индукционный период [2]. Так, при температуре внешнего нагрева 90 °С он составляет около 1 ч (рис. 1). После завершения индукционного периода достигаемые значения ГЕС H_2 и средней скорости генерации H_2 составляют 5,7 мас.% и 2 мл/(мин·г_{АБ}), соответственно. Низкотемпературным процессом выделения H_2 из АБ является его каталитический гидролиз, но из-за использования растворов ГЕС H_2 не превышает 1 мас.%. Хорошо известно, что нанодисперсные фазы, образующиеся в среде борсодержащего гидрида (NH_3BH_3 , $NaBH_4$) из соединений переходных металлов (Co, Ni, Cu), проявляют высокую активность в этом процессе. В отсутствие катализатора скорость генерации H_2 при 90 °С значительно ниже скорости термолиза АБ после индукционного периода (рис. 1).

Относительно недавно в литературе появились сообщения о новом способе выделения H_2 из NH_3BH_3 – его гидротермолизе [3], который заключается в нагреве гидрида, смоченного водой, причем её количество существенно меньше, чем это требуется для расходования всего NH_3BH_3 по маршруту гидролиза ($H_2O/NH_3BH_3 = 3$).

Методом ИК спектроскопии нами было показано [2], что в начале этого процесса осуществляется высокоэкзотермичная реакция гидролиза части NH_3BH_3 , за которой следует стадия термоллиза NH_3BH_3 . С позиции как ГЭС H_2 , так и скорости генерации H_2 такой маршрут превращения АБ оказался гораздо более эффективным (рис. 1). Однако, несмотря на широкий спектр катализаторов гидролиза NH_3BH_3 , данные по каталитическому гидротермоллизу на данный момент практически отсутствуют. В связи с этим целью этой работы является исследование каталитического гидротермоллиза NH_3BH_3 в присутствии соединений переходных металлов, которые способствуют росту скорости выделения и выхода H_2 как по первой, так и по второй стадии процесса.

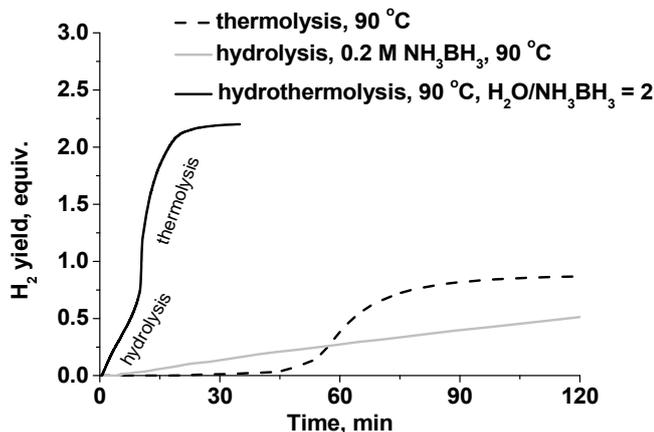


Рисунок 1 – Сравнение эффективности различных процессов выделения H_2 из NH_3BH_3 при $90\text{ }^\circ\text{C}$

Было показано, что существует проблема введения катализатора в гидрид. Использование уже сформированного активного катализатора нежелательно, поскольку в условиях влажного воздуха это может привести к спонтанному разложению NH_3BH_3 еще на стадии приготовления водородгенерирующей композиции. Наши исследования показали, что более эффективным подходом является использование предшественника катализатора, который восстанавливается в среде NH_3BH_3 с образованием каталитически активной фазы непосредственно в ходе реакции. Поэтому, с целью повышения скорости генерации и выхода H_2 , а также снижения температуры внешнего нагрева в процессе гидротермоллиза нами были испытаны два типа предшественников катализаторов – оксиды и хлориды переходных металлов (Co, Ni, Cu, Fe).

Так, показано, что природа оксида оказывает существенное влияние на скорость выделения и выход H_2 (рис. 2а).

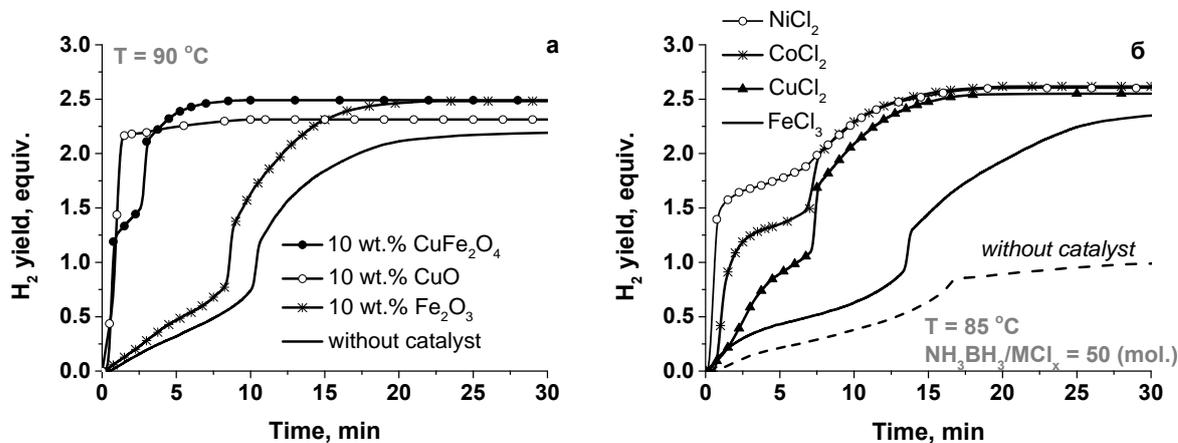


Рисунок 2 – Кинетические кривые гидротермоллиза NH_3BH_3 (мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3\text{BH}_3 = 2$) в присутствии (а) оксидов Cu и Fe (б) хлоридов Co, Ni, Cu и Fe

При температуре внешнего нагрева 90 °С и количестве предшественника катализатора 10 мас.% выход и скорость генерации H₂ в процессе гидротермолиза NH₃BH₃ падает в ряду: оксиды меди (CuFe₂O₄, CuO) > оксиды кобальта (Co₃O₄, CoFe₂O₄) > оксиды железа (Fe₂O₃, Fe₃O₄). В присутствии высокоактивного CuFe₂O₄ скорость генерации H₂, приведенная на массу композиции CuFe₂O₄+NH₃BH₃+H₂O, достигает 80 мл/(мин·г_{комп}), а ГЭС H₂ – 7,3 мас.%. Показано, что активность исследуемых оксидов в этом процессе связана с их способностью восстанавливаться в реакционной среде с формированием нанодисперсной фазы. Согласно данным ПЭМ и РФА, в случае активных CuO и CuFe₂O₄ наблюдается образование частиц Cu⁰ (16 нм) и Cu⁰ (40 нм) + Fe⁰ (4 нм), соответственно. С другой стороны, не модифицированные Cu и Co оксиды железа практически не восстанавливаются в условиях реакции.

В отличие от оксидов, которые вводились в NH₃BH₃ в твердом виде, хлориды переходных металлов добавляли к твердому NH₃BH₃ в виде водного раствора, при этом их активность уменьшалась в ряду NiCl₂ > CoCl₂ > CuCl₂ > FeCl₃ (рис. 2б). Показано, что в присутствии активных хлоридов Co и Ni происходит рост скорости первой стадии процесса – гидролиза NH₃BH₃, что вызывает более сильный разогрев реакционной зоны, который, наряду со сформировавшимся катализатором, инициирует и ускоряет стадию термолиза NH₃BH₃. Кроме того, в ходе гидролиза происходит образование NH₄Cl, который также способствует ускорению второй стадии гидротермолиза NH₃BH₃. Использование хлоридов металлов в качестве предшественников позволило достичь хороших результатов – гидротермолиз NH₃BH₃ при температуре нагрева 85 °С в присутствии CoCl₂ и NiCl₂ (мольное соотношение NH₃BH₃/MCl₂ = 50) по показателю выхода H₂ превосходит вышеописанный процесс в присутствии оксидов при 90 °С, ГЭС H₂ достигает 7,5 мас.%, а скорость генерации H₂ составляет 39 мл/(мин·г_{комп}) [4]. Методом ПЭМ показано, что в данном случае каталитически активная фаза, сформированная из CoCl₂ или NiCl₂ в реакционной среде, представляет собой аморфный борид металла.

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность разработки систем хранения и генерации H₂ на основе амминборана. Процесс каталитического гидротермолиза является эффективным способом выделения водорода из NH₃BH₃ при температуре нагрева < 100 °С, а введение катализатора позволяет повысить скорость генерации и выход H₂ и при этом снизить температуру внешнего нагрева реактора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710089-7).

Литература

- [1] U.B. Demirci, “Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.42, N15, pp. 9978–10013 (2017).
- [2] O.V. Komova, N.L. Kayl, G.V. Odegova, O.V. Netskina, V.I. Simagina, “Destabilization of NH₃BH₃ by water during hydrothermolysis as a key factor in the high hydrogen evolution rates”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.41, N39, pp. 17484–17495 (2016).
- [3] H.T.Hwang, A. Al-Kukhun, A. Varma, “Hydrogen for vehicle applications from hydrothermolysis of ammonia borane: hydrogen yield, thermal characteristics, and ammonia formation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.49, N21, pp. 10994–11000 (2010).
- [4] A.M. Gorlova, N.L. Kayl, O.V. Komova, O.V. Netskina, A.M. Ozerova, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, V.I. Simagina, “Fast hydrogen generation from solid NH₃BH₃ under moderate heating and supplying a limited quantity of CoCl₂ or NiCl₂ solution”, *Renew. Energy*, vol.121, pp.722–729 (2018).

Сравнение in-situ исследований методом комбинационного рассеяния света ТОТЭ с толстой монокристаллической мембраной и тонкопленочной мембраной, нанесенной методом магнетронного напыления

**Д.А.Агарков^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, Г.М.Елисеева¹, И.В.Ионов³, Е.А.Смолянский⁴,
А.А.Соловьев³, И.И.Тартаковский¹, С.И.Бредихин^{1,2}**

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2*

²*МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская область, Институтский пер., д. 9*

³*ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, Академический проспект, д. 2/3*

⁴*ТПУ, 634050, Томск, проспект Ленина, д. 30*

Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes

**D.A.Agarkov^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, G.M.Eliseeva¹, I.V.Ionov³, E.A.Smolyanskiy⁴,
A.A.Solovyev³, I.I.Tartakovskii¹, S.I.Bredikhin^{1,2}**

¹*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyau, 2*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudniy, Moscow region, Institutsky lane, 9*

³*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskij prospect, 2/3*

⁴*Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, prospect Lenina, 30*

e-mail: agarkov@issp.ac.ru

На сегодняшний день не известна более эффективная технология преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию, чем твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Энергетические установки на ТОТЭ обладают рядом важных преимуществ. КПД таких систем по электрической энергии достигает 60%, а при использовании гибридных систем с газовыми турбинами, позволяющими использовать энергию выходящих газов, – до 70%. Когенерация электрической и тепловой мощности (например, для отопления помещений) позволяет повысить суммарный КПД до 90%. Энергоустановки на ТОТЭ являются экологически чистыми, поскольку уровень выбросов NO_x и СО у них в 100-150 раз меньше, чем значения, отраженные в экологическом стандарте Евро-5. Несмотря на все перечисленные выше преимущества, энергоустановки на ТОТЭ до сих пор не вышли на широкий рынок. Главная причина – высокая стоимость технологических решений и материалов: к ним предъявляются специальные требования по причине высокой рабочей температуры, необходимой для высокой анионной проводимости твердого электролита и высокой электрохимической активности электродов.

Создание нового поколения высокоэффективных ТОТЭ невозможно без детального изучения электрохимических процессов и процессов переноса заряда, протекающих в электродах при работе твердооксидных топливных элементов. В настоящей работе нами был использован метод комбинационного рассеяния света для in-situ исследований окисления топлива в зависимости от тока, текущего через электрод ТОТЭ.

В предыдущих работах мы описывали специальную геометрию модельных образцов, основанную на использовании оптически прозрачных монокристаллических мембран твердого электролита [1] и противозлектроде специальной торообразной

формы, а также экспериментальную методику, объединяющую электрохимическую и оптическую части для создания накачивающего излучения и регистрации рассеянного [2]. Новая геометрия образцов и высокотемпературная рамановская установка были апробированы для случая изучения анодных механизмов реакции в электролит-поддерживающих ТОТЭ с толстым электролитом для случаев открытой цепи [3] и под токовой нагрузкой [4,5]. В данной работе мы представляем результаты in-situ исследований окисления топлива на аноде ТОТЭ для случая образцов с поддерживающим анодом и тонкопленочным электролитом в сравнении с предыдущими исследованиями, проведенными на образцах с монокристаллическим электролитом. В работе была показана возможность получения информации с внутреннего интерфейса «электролит|электрод» с помощью in-situ спектроскопии комбинационного рассеяния света на элементах с тонким поликристаллическим электролитом. Переход к тонкому электролиту позволил существенно расширить диапазон рабочих температур и токов нагрузки. Были исследованы изменения зарядовых состояний ионов церия в зависимости от величины тока, текущего через ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 17-79-30071 «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок».

Литература

- [1] Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton, Sergey Bredikhin and Vitaly Kveder “Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes by in-situ Raman Spectroscopy” *ECS Transactions*, 68 (1), 2093-2103 (2015).
- [2] Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton and Sergey Bredikhin “Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique” *Russian Journal of Electrochemistry*, 52 (7), 600-605 (2016).
- [3] Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton and Sergey Bredikhin “In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte” *Solid State Ionics*, 302, 133-137 (2017).
- [4] Dmitrii Agarkov, Ilya Burmistrov, Fedor Tsybrov, Ilya Tartakovskii, Vladislav Kharton and Sergey Bredikhin “In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria-containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte” *Solid State Ionics*, 319C, 125-129 (2018).
- [5] Sergey Bredikhin, Dmitrii Agarkov, Alexander Aronin, Ilya Burmistrov, Danila Matveev, Fedor Tsybrov and Vladislav Kharton “Charge transport features in the composite anodes of solid oxide fuel cells: microstructural and in-situ Raman spectroscopy analyses” *Intentional Journal of Hydrogen Energy*, on review (2018).

Формирование ТОТЭ при повышенных температурах: оптимизация параметров изготовления

И.Н.Бурмистров^{1,2}, Д.А. Агарков^{1,2}, Е.А.Агаркова¹, Д.В.Яловенко¹, С.И.Бредихин^{1,2}

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2*
²*МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9*

SOFC fabrication at elevated temperatures: optimization of processing parameters

I.N.Burmistrov^{1,2}, E.A.Agarkova¹, D.V.Yalovenko¹, S.I.Bredikhin^{1,2}

¹*Institute of Solid State Physics RAS,
142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*
²*Moscow Institute of Physics and Technology,
141701, Dolgoprudniy, Moscow region, Institutsky lane, 9*

e-mail: buril@issp.ac.ru

В ИФТТ РАН ведутся систематические разработки технологии создания энергетических установок на базе планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) от синтеза исходных соединений до общей компоновки системы. Важнейшим элементом батарей ТОТЭ, определяющим их основные характеристики, является единичный мембранно-электродный блок (МЭБ). Плотность мощности, снимаемой с МЭБ, а также ее временная стабильность во многом определяют КПД, массогабаритные характеристики и время бесперебойной работы энергетической установки в целом.

В предыдущих работах [1-4] докладывались результаты изготовления и испытания электрохимических характеристик многослойных ТОТЭ планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. МЭБ ТОТЭ изготавливались на основе мембран анионного проводника производства АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск), FuelCellMaterials (США), а также H.C. Starck (Германия). В качестве катодного материала использовались композиты на основе манганита лантана-стронция, анодный электрод состоял из оксида никеля и анионного проводника на базе стабилизированных диоксидов циркония или церия.

В качестве первого метода изготовления МЭБ был использован способ отдельного спекания электродов, при котором катод и анод спекаются при температурах, оптимальных для их формирования (1100°C и 1380 С соответственно) [1]. Полноразмерные МЭБ размером 50x50 мм² и модельные образцы были испытаны в рабочих условиях и было показано наличие существенной неплоскостности образцов, формируемой в результате изгибовых деформаций при спекании электродов. При переходе на более тонкую мембрану анионного проводника (< 200 мкм) изгибовые деформации приводили к еще большей неплоскостности и даже разрушению мембран.

С целью компенсировать возникающие изгибовые деформации, возникающие с разных сторон мембраны, было принято решение использовать метод совместного спекания электродов. Также для улучшения механических характеристик был произведен переход на трехслойную мембрану анионного проводника, внешние слои которой имеют высокодефектную структуру, препятствующую распространению трещин в мембране [2].

Для сохранения высокой каталитической активности композитного LSM/YSZ катода, была проведена оптимизация технологии изготовления МЭБ ТОТЭ способом

совместного спекания при температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода [3]. Для сохранения требуемой микроструктуры катодного электрода при повышении температуры формирования слоя до 1170°C были использованы порообразователи, в составе анодного электрода был использован наноразмерный порошок оксида никеля для улучшения спекаемости при понижении температуры относительно оптимальной для NiO/YSZ композита. При этом в результате краткосрочных ресурсных испытаний электрохимических характеристик МЭБ ТОТЭ было показано, что недостаточная температура формирования не позволяет получить устойчивый электрон-проводящий кластер в анодном электроде, электрохимические характеристики существенно деградируют на временах порядка нескольких суток.

Для повышения плотности анодного электрода был произведен переход на совместное спекание при температуре, близкой к оптимальной для анодного электрода – 1350°C [5]. Для предотвращения химического взаимодействия в составе композиционных электродов произвели переход на электролиты на основе стабилизированного оксида церия. Для дополнительной оптимизации микроструктуры катодного электрода был заменен состав порообразователя. Электрохимические испытания показали достаточно высокие характеристики плотности мощности (до 350 мВт/см² при 850°C), снимаемой с МЭБ, при сохранении стабильности характеристик.

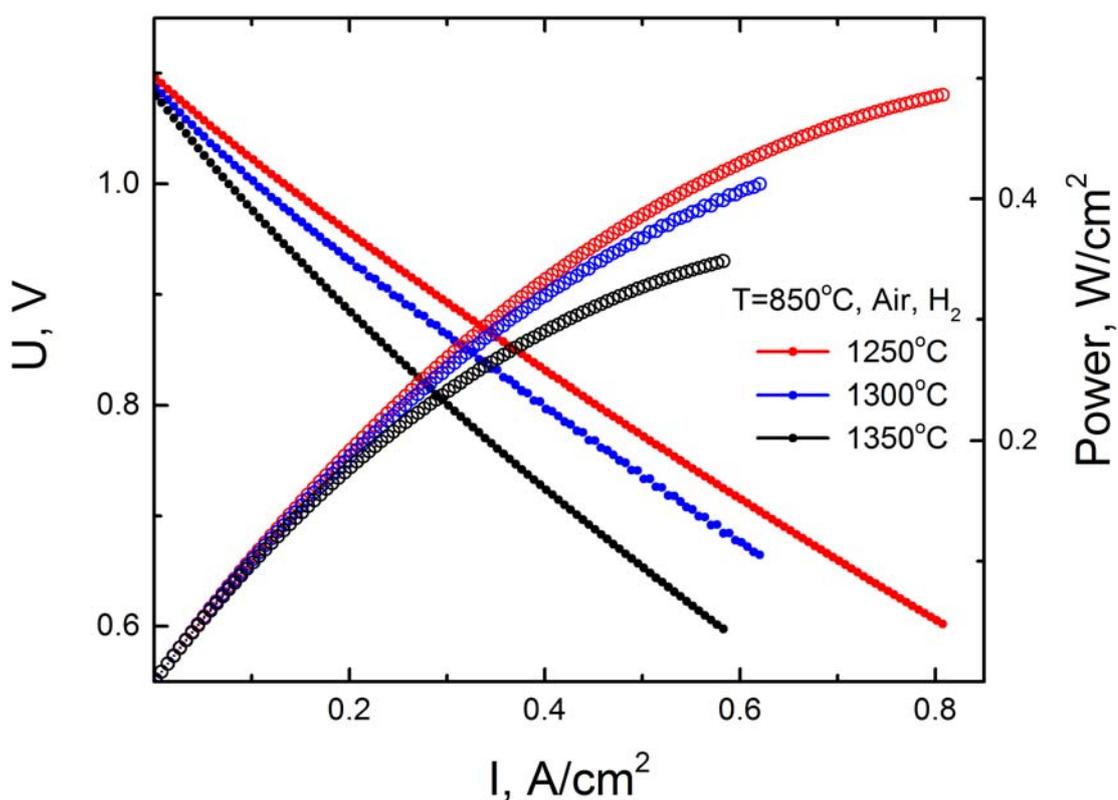


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики полученных МЭБ ТОТЭ

В текущей работе приводятся результаты дальнейшей оптимизации технологии изготовления многослойных керамических МЭБ ТОТЭ при повышенных температурах формирования.

Для указанной оптимизации были проведены систематические работы по анализу структуры полного внутреннего сопротивления МЭБ ТОТЭ в зависимости от состава топливной и окислительной газовых смесей, а также от температуры совместного спекания многослойных электродов. В рамках данных работ также было проведено исследование влияния процедуры токовой активации на полное внутреннее

сопротивление и его структуру. Исследования проводились методом измерения годографов импедансных спектров при различных рабочих условиях.

При исследовании структуры полного внутреннего сопротивления МЭБ ТОТЭ было показано, что основной вклад в сопротивление вносит поляризационное сопротивление катодного электрода. Для оптимизации данного компонента были проведены исследования импедансных спектров симметричных ячеек «катод | мембрана | катод», измеренных при рабочих температурах ТОТЭ. В результате указанных исследований была оптимизирована температура формирования (1250°C) и фазовый состав композиционного катода на основе манганита лантана-стронция (LSM, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-d}$) и анионного проводника на базе диоксида церия, стабилизированного оксидом гадолиния (GDC, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-d}$). Вольтамперные и мощностные характеристики для ТОТЭ с различной температурой формирования электродной системы показаны на рисунке 1.

В следующих работах будут проводиться исследования стабильности вольтамперных характеристик мембранно-электродных блоков ТОТЭ в рабочих условиях под токовой нагрузкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок").

Литература

- [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*, 57 (1), 917-923 (2013).
- [2] Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.Е. Курицына, О.В. Тиунова, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин «Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов» Патент на полезную модель, 161024, дата приоритета 17.09.2015, зарегистрирован 17.03.2016, срок действия 17.09.2025 (2016)
- [3] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Fedor Tsybrov and Sergey Bredikhin "Preparation of Membrane-Electrode Assemblies of Solid Oxide Fuel Cells by Co-sintering of Electrodes", *Russian Journal of Electrochemistry*, 52 (7), 669-677 (2016).
- [4] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Evgeniy Korovkin, Dmitrii Yalovenko and Sergey Bredikhin "Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature" *Russian Journal of Electrochemistry* 53 (8), 873-879 (2017).

Керамика на основе стабилизированного оксида циркония сложной формы, полученная методом 3D печати

П.С.Соколов¹, Д.А.Комиссаренко¹, И.В.Слюсарь¹, А.Е.Досовицкий²

¹НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, 107076, Москва, ул. Богородский Вал, д. 3
²ЗАО НеоХим, 117647, Москва, ул. Профсоюзная, д. 115

Stabilized zirconium oxide ceramics of complex shapes, obtained by three-dimensional printing

P.S.Sokolov¹, D.A.Komissarenko¹, I.V.Slyusar¹, A.E.Dosovitskiy²

¹NRC «Kurchatov Institute» - IREA, 107076, Moscow, Bogorodskiy val, 3
²NeoChem, 117647, Moscow, Profsoyuznaya str, 115-2-331

e-mail: sokolov_ps@irea.org.ru

Стабилизированный оксид циркония является одним из наиболее изученных и одним из самых востребованных керамических материалов. Керамические изделия на основе стабилизированного ZrO_2 обладают выдающимися механическими свойствами, тугоплавкостью, химической инертностью, высокой кислород-ионной проводимостью, что позволяет их использовать в экстремальных условиях в различных областях промышленности, в частности в технологии твердооксидных топливных элементов.

Стабилизированный ZrO_2 – это сложная оксидная система, содержащая обычно добавки другого подходящего оксида (или оксидов, таких как Y_2O_3 , Sc_2O_3 и др.) двух или трехвалентных в количестве от 3 до 15 мольных %. Такие добавки позволяют получить при нормальных условиях термодинамически метастабильные модификации, в частности тетрагональную и кубическую. Одним из перспективных методов изготовления керамических изделий сложной геометрической формы является 3D печать и метод стереолитографии (SLA). SLA основана на локальном отверждении (полимеризации) после контролируемой засветки жидкого мономера, находящегося в емкости-ванне. Трехмерный объект, как правило, формируется послойно под воздействием УФ-излучения на подвижной платформе, извлекаемой из ванны. Метод стереолитографии, в его разновидности DLP (digital light processing), для селективной засветки использует цифровой проектор и позволяет получать изделия с высоким пространственным разрешением с относительно высокой скоростью. Ранее метод DLP был успешно нами применен для получения керамики алюмоиттриевого граната [1] на коммерчески доступном SLA DLP 3D принтере Ember (Autodesk) [2]. Одним из преимуществ метода DLP является изготовление решетчатых объектов с мелкими деталями и тонкими стенками.

В настоящей работе нами продемонстрирована возможность получения высокодисперсных порошков стабилизированного ZrO_2 [3], изготовление на основе данных порошков и ряда акрилатных мономеров [4] высоконаполненных суспензий (до 30 объемных % и вязкостью менее 3 Па*с) подходящих для 3D печати методом DLP [5]. На текущем этапе работ речь идет о модельных объектах из конструкционной и функциональной керамики на основе стабилизированного оксида циркония с линейными размерами около 10 мм, изготовление которых традиционными методами затруднено или невозможно (Рис. 1). Произведено варьирование состава суспензий, как их неорганической части (природы и характеристик керамических порошков), так и различных органических составляющих. Изучены их основные свойства, такие как вязкость, глубина отверждения, выживаемость и возможность 3D печати.

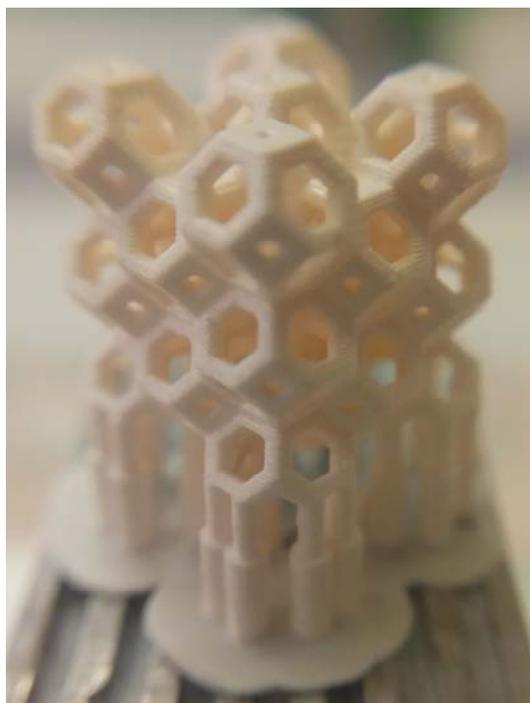


Рис. 1. Композит в форме ячейки Кельвина из 8YSZ/полимер после 3D печати и дополнительной обработки. Толщина слоя печати 100 мкм. Высота фигуры ~14,5 мм (145 слоев).

Авторы выражают особую благодарность П.В. Евдокимову и В.И. Путляеву (МГУ имени М.В. Ломоносова), а также крайней признательны своим коллегам из НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА С.К. Белусь, П.А. Волкову, Е.И. Панариной и И.А. Шмелевой за оказанную помощь на отдельных этапах работы.

Для исследования использовалось оборудование ЦКП НИЦ "Курчатовский Институт" - ИРЕА. Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.625.21.0040 от 29 сентября 2016 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0040.

Литература

- [1] G.A. Dosovitskiy, P.V. Karpyuk, P.V. Evdokimov, D.E. Kuznetsova, V.A. Mechinsky, A.E. Borisevich, A.A. Fedorov, V.I. Putlayev, A.E. Dosovitskiy, M.V. Korjik, "First 3D-printed complex inorganic polycrystalline scintillator", *CrystEngComm*, vol.19, pp.4260-4264 (2017).
- [2] Autodesk Releases. Ember's 3D Printing Resin as Open Source. URL: http://autodesk.blogs.com/between_the_lines/2015/03/autodesk-releases-embers-3d-printing-resin-as-open-source.html
- [3] P.S. Sokolov, P.V. Karpyuk, G.A. Dosovitskiy, P.A. Volkov, N.V. Lyskov, I.V. Slyusar, A.E. Dosovitskiy, "Stabilized zirconia-based nanostructured powder for solid-oxide fuel cells", *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.54, pp. 464–470 (2018).
- [4] P.S. Sokolov, D.A. Komissarenko, G.A. Dosovitskiy, I.A. Shmeleva, I.V. Slyusar, A.E. Dosovitskiy, "Rheological behaviour of zirconia in acrylate monomers dispersions for 3D-printing applications", *Glass and Ceramics*, vol. 75, (2018). *принято к печати*.
- [5] P.S. Sokolov, D.A. Komissarenko, I.A. Shmeleva, I.V. Slyusar, G.A. Dosovitskiy, P.V. Evdokimov, V.I. Putlayev, A.E. Dosovitskiy, "Suspensions on the basis of stabilised zirconium oxide for three-dimensional printing", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol.347, p.012012 (2018).

Аддитивные технологии для формирования сложно профильных конструкций ТОТЭ с высокими функциональными характеристиками

А.С. Липилин

ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Амундсена, 106

Additive technologies for forming complex SOFC structures with high functional characteristics

A.S. Lipilin

Institute of Electrophysics, Ural Branch of RAS, 620016, Ekaterinburg, Sverdlovsk Region, Amundsen str., 106

e-mail: lipilin@iep.uran.ru

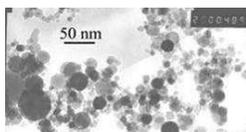
Длинные экономические волны мирового развития технического прогресса хорошо описывают тренд ускорения промышленного производства технологии прямого преобразования химической энергии топлива в экологически чистую электрическую энергию [1, 2]. Мировой рынок энергоустановок на твердооксидных топливных элементах в последние пять лет хорошо подтверждает это [3]. Наноструктурированные материалы и в этой области техники демонстрируют уникальные свойства, которые могут существенно улучшать характеристики ТОТЭ. Бурно развивающиеся аддитивные технологии и использование при изготовлении ТОТЭ наноструктурированных компонентов могут изменить сегодняшнее представление у большинства экспертов, хорошо знающих известный уровень техники по стационарным энергоустановкам прошлого века, изменить представление о тепловой инерционности, конструктивному исполнению, стоимости технологии реализации ТОТЭ и широты их применения в технике. Разработка конструкций, применение новых материалов и технологий позволяет создавать высокоактивные многослойные тонкопленочные структуры активной части элементов любых твердооксидных устройств, увеличивать рабочую поверхность зоны реакций, влияя на процессы и явления, происходящие на границах раздела. Естественно, что использование наночастиц приводит к снижению технологической и рабочей температуры спекания, формирования и эксплуатации устройств, а аддитивные технологии позволяют существенно повысить воспроизводимость основных характеристик, уменьшить время формирования более функциональных структур и уменьшить, в конечном счете, себестоимость производства. При этом переход от традиционных керамических технологий изготовления, приведет также и к отказу от создания больших и сложных специализированных производств, к реализации энергоустановок в рамках малого бизнеса. Что в свою очередь отзовется на ценообразовании. Снижение продажной цены будет обусловлено не увеличением количества выпускаемых устройств, а себестоимостью производства этого устройства, что и приведет к широкому применению и использованию реально высокоэффективной, энергосберегающей, экологически чистой, распределенной (индивидуальной) энергетики к дешевой технологии генерации электроэнергии на ТОТЭ.

В ИЭФ УрО РАН с 2004 года начали разрабатываться основы аддитивных технологий для формирования ТОТЭ. Разрабатывались физические методы формирования нанопорошков традиционных компонентов: твердого электролита – YSZ, анода – никелевого кермета Ni+YSZ, катода – манганита лантана стронция LSM. Отработана технология литья тонких пленок всех компонентов, формирование из

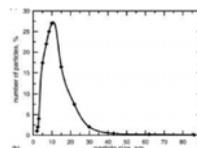
пленок, при комнатной температуре, необходимой по толщине каждого компонента планарной или трубчатой конструкции, совместное спекание при температуре ниже 1200°C, обеспечивающее получение функциональных слоев – газоплотного электролита и газодиффузионных электродов единичных ТОЭ. Далее в ЛПЭ ИЭФ УрО РАН осуществляли сборку элементов в батарею и проводили испытания в режиме генерации тока или получения кислорода из воздуха. Ещё в 2008 году нами были получены удельные мощности около 1 Вт/см² ТОЭ с несущим электролитом (150 мкм) и 1,3 Вт/см² с несущим катодом (электролит ~ 30 мкм). Эти разработки достаточно полно описаны и проанализированы в диссертации [4].



Получение нанопорошка 8,5YSZ лазерным испарением (CO₂)



Изображение частиц (большинство 16 нм)

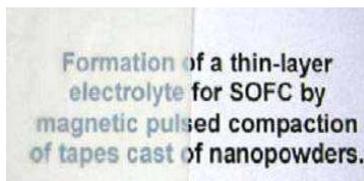


Распределение частиц

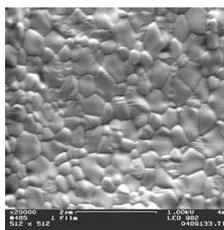


Литье пленок (Tape Casting)

Из слабо агрегированных сферических нанопорошков были отлиты пленки 8-10 мкм с «зеленой» плотностью 0,7-0,8 от теоретической, при 1150°C спечены газоплотные пленки, получена прозрачная трубчатая керамика, изготовлены совместным спеканием трубчатые и плоские ТОЭ



Прозрачная «сырая» пленка



Поверхность спеченной пленки



Прозрачная трубчатая керамика



Трубчатый ТОЭ (совместное спекание)

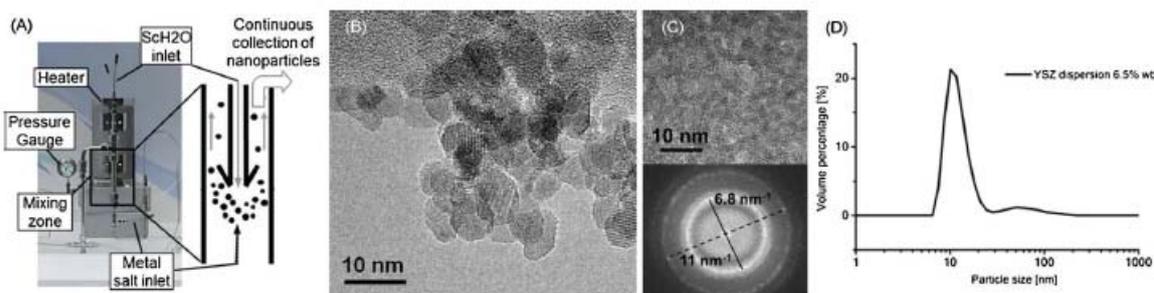
В рамках исследовательской и инновационной программы Horizon 2020 и водородная Европа Европейский Союз финансирует (2,2 млн. Евро) проект Cell3Ditor, направленный на разработку технологии промышленного производства батарей ТОЭ, предложенный семью партнерами. Он начался в июле 2016 и закончится в декабре 2019 года [5].

Координатор проекта IREC Catalonia Institute for Energy Research, имеющий опыт работы с керамикой и твердооксидными элементами для ТОЭ.

Партнеры: DTU Energy в Техническом университете Дании имеет более чем 20-летний опыт спекания, осаждения, печати и синтеза функциональной нанокерамики. DTU доказал возможность получения 3D-печатных SOFC [FCB, июнь 2014, p10]. В последней публикации [6] исследователи представили А-эскиз непрерывного гидротермического реактора для получения нанопорошка 8YSZ, (Promethean Particles LTD.), В-ТЕМ-изображение наночастиц, D-распределение наночастиц по размеру.

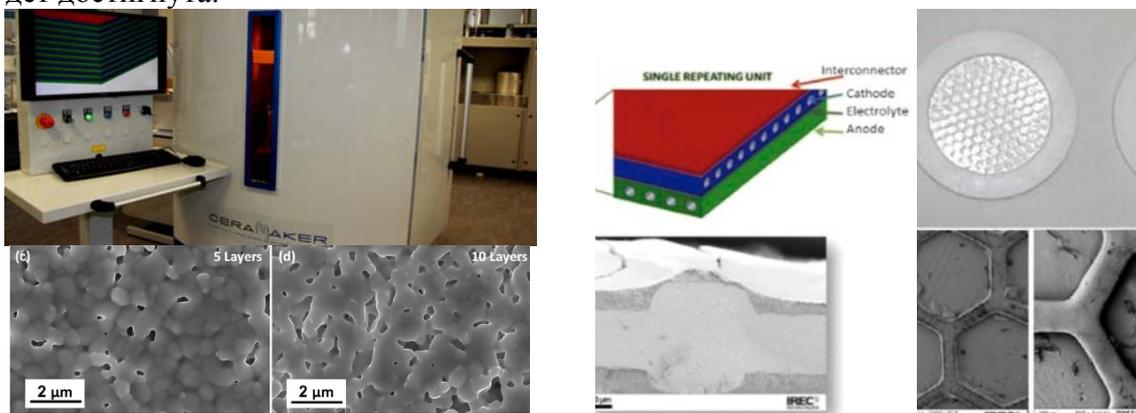
Французская компания 3DCeram, провела разработку 3D-принтера для лазерной стереолитографии (SLA) и керамических SLA-суспензий для проекта. Нанодисперсии, для струйной печати, будут в основном разработаны Promethean Particles Ltd и DTU.

Saan Energy AB в Швеции разрабатывает решения для децентрализованных энергосистем и комбинированных теплоэнергетических установок, опираясь на предыдущий опыт применения SOFC в Немецком аэрокосмическом центре DLR.



HuGear Fuel Cell Systems BV в Нидерландах ориентирована на разработку топливных процессоров. Их опыт приобретен при разработке систем SOFC в сотрудничестве с Plug Power и NexTech Materials.

Что сделано по проекту: разработан и изготовлен принтер, «чернила» из нанопорошка YSZ, предложена конструкция ТОТЭ, опробована структура из одного материала - несущего электролита (~150 мкм с упрочняющей сотообразной сеткой по 50-100 мкм с обеих рабочих поверхностей). Нет результатов испытаний макетов единичных элементов в режиме ТОТЭ. Осталось всего 1,5 года. Скорее всего, задуманный 5 кВт стек к сроку не будет изготовлен и испытан, ожидаемая удельная мощность 1 Вт/см² не будет достигнута.



Литература

- [1] А.С. Липилин, А.В. Никонов, К.А. Кутербеков, К.Ж. Бекмырза, С.Н. Паранин, «ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ТОТЭ: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ» Всемирный Конгресс инженеров и ученых WSEC-2017 «Энергия будущего: инновационные сценарии и методы их реализации», Астана, 19-20 июня (2017).
- [2] А.С. Липилин, «Миссия ТОТЭ: РЕАЛЬНОСТЬ И БУДУЩЕЕ «Энергия будущего: инновационные сценарии и методы их реализации» Четвертая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» г.Суздаль, 25-29 июня (2017).
- [3] FUEL CELL INDUSTRY REVIEW 2017 (см. www.e4tech.com.)
- [4] А.С. Липилин, «Разработка и изготовление высокотемпературных твердооксидных устройств с использованием нанотехнологий», диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Томский политехнический университет (2014).
- [5] «Cell3Ditor project on 3D printing tech for SOFC stacks». Fuel Cells Bulletin Volume 2016, Issue 10, October 2016, Pages 12.
- [6] M. Rosaa, P.N. Goodenb, S. Butterworthb, P. Zielkea, R. Kiebacha, Y. Xua, C. Gadeaa, V. Espositoa, «Zirconia nano-colloids transfer from continuous hydrothermal synthesis to inkjet printing» Journal of the European Ceramic Society, в печати (2018).

Транспортные свойства оксидов
 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.33$)

Антипинская Е.А., Чесноков К.Ю., Политов Б.В., Патракеев М.В. Леонидов И.А.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91*

Transport properties of $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1-0.33$) oxides

E.A. Antipinskaya, K.Yu. Chesnokov, B.V. Politov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov

*Institute of Solid State Chemistry, U B RAS, 620990, Ekaterinburg,
91, Pervomayskaya str.*

e-mail: chesnokov@ihim.uran.ru

На сегодняшний день все большую актуальность для современного мира, в том числе и для России, приобретает проблема экологически чистой энергетики. Поэтому остро ощущается необходимость развития данного технологического направления. В частности стоит вопрос о способах эффективной переработки углеводородного сырья. Одним из перспективных способов решения этой проблемы, является создание технологии получения синтез газа на основе парциального окисления метана (ПОМ) с использованием кислород-проводящих мембран.

Перовскитоподобные ферриты лантана-стронция с общей формулой $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ имеют значительную кислородную нестехиометрию, стабильность в восстановительных условиях, а также демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости, поэтому они могут быть использованы в качестве мембранных материалов для ПОМ-процесса. Увеличение содержания стронция в диапазоне $0 < y < 0.5$ приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что сопровождается повышением ионной проводимости. При $y > 0.5$ упорядочение вакансий кислорода приводит к уменьшению электропроводности [1,2]. Изучение высокотемпературных транспортных свойств этих перовскитоподобных ферритов показывает, что максимальная кислород-ионная и электронная проводимость наблюдается у состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Кислород-ионная проводимость при 950°C составляет 0.46 См/см [2]. В данной работе изучены транспортные свойства ферритов $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, где ($x = 0.10 - 0.33$). Содержание стронция увеличено по сравнению с составом $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ с целью повышения концентрации кислородных вакансий, принимая во внимание способность марганца препятствовать их упорядочению [3].

Сложные оксиды состава $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0, 0.10, 0.17, 0.33$ были синтезированы глицин-нитратным методом. Последующий отжиг осуществляли при температурах $1200 - 1250^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Для аттестации фазового состава синтезированных ферритов и расчета параметров их кристаллической решетки использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Съемку дифрактограмм проводили при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu 7000 в интервале углов $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении. Идентификацию фазового состава полученных оксидов проводили с помощью программы STOE Win XPOE с использованием базы данных ICDD. Анализ спектров рентгеновской дифракции осуществляли в пакете программ Fullprof Suite методом Ле Бэйля.

Электропроводность оксидов $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода, в интервале 10^{-20} –0.2 атм при температурах 750–950°C, измерена четырехзондовым методом на постоянном токе.

Полученные рентгенограммы были проиндексированы в пространственной группе $R\bar{m}-3m$. Установлено, что оксиды являются однофазными. С ростом содержания марганца параметр ячейки уменьшается, вследствие уменьшения среднего кристаллографического радиуса 3d-элемента в структуре перовскита.

Результаты измерения электропроводности ферритов $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, в зависимости от P_{O_2} и T приведены на рис. 1. Для теоретического описания проводимости и извлечения её отдельных компонент использовали известное соотношение:

$$\sigma_{\text{общ}}(T, P_{\text{O}_2}) = \sigma_i^\circ(T) + \sigma_p^\circ(T) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4} + \sigma_n^\circ(T) \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (1)$$

где σ_i° , σ_p° и σ_n° обозначают ионную, дырочную и электронную компоненту электропроводности соответственно.

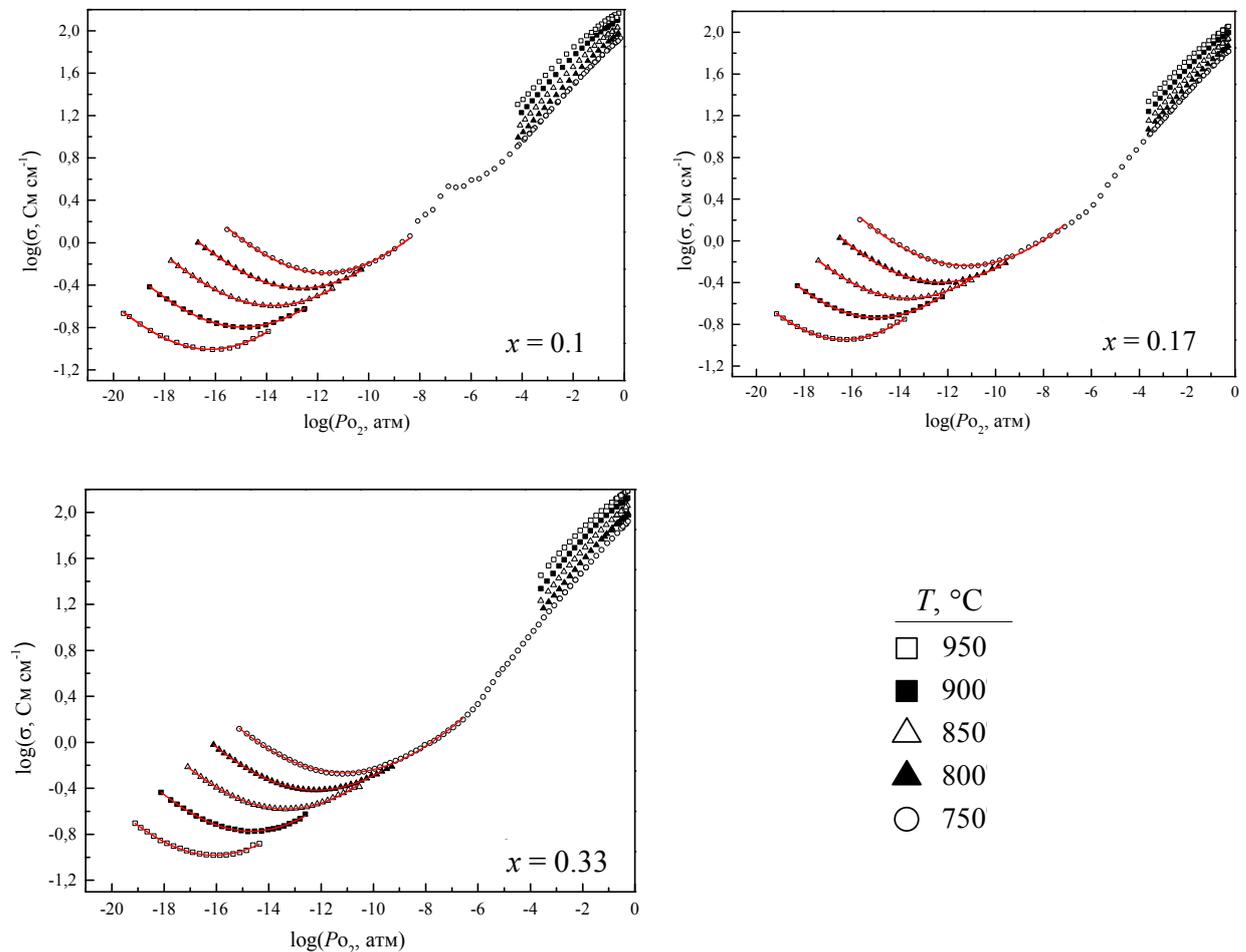


Рисунок 1. Электропроводность ферритов $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в зависимости от внешних термобарических условий. Линии соответствуют фитингу по уравнению (1).

Из данных электропроводности рассчитан теоретически возможный поток кислорода через мембрану состава толщиной 1 мм при температуре 950°C. Для мембраны из феррита с максимальным значением ионной проводимости рассчитаны значения потока кислорода в диффузионном приближении.

Установлено, что увеличение содержания марганца приводит к увеличению ионной проводимости. В условиях доминирования электронной проводимости кислородная

проницаемость определяется ионной проводимостью феррита и обуславливает увеличение плотности кислородного потока (см. рисунок 2).

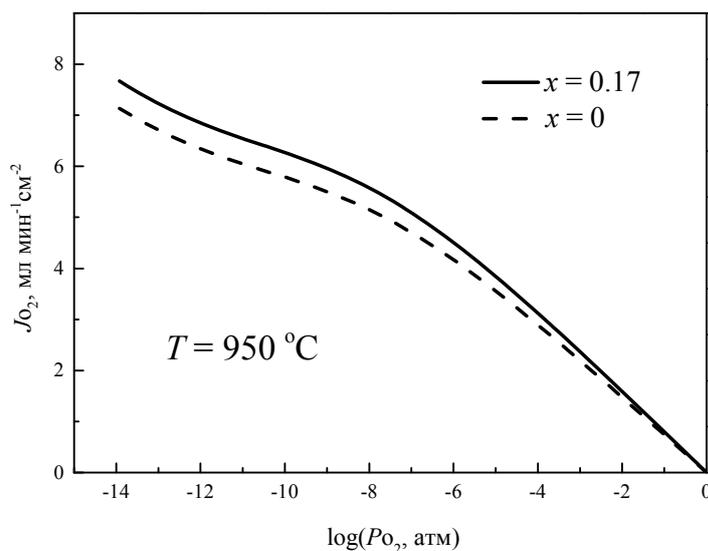


Рисунок 2. Рассчитанная плотность потока кислорода при температуре 950°C и толщине мембраны в 1 мм для $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Такое поведение J_{O_2} обусловлено тем, что при увеличении концентрации марганца подавляется формирование железо-кислородных тетраэдров. Это способствует более разупорядоченному распределению кислородных вакансий и повышению их подвижности. Полученные данные дают возможность рекомендовать исследованные оксиды в качестве материала мембран для ПОМ процесса.

Литература

- [1]. S.E. Dann, D.B. Currie, M.T. Weller, M.F. Thomas, A.D. Al-Rawwas, «The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$)», J. Solid State Chem., vol. 109, 134–144, (1994).
- [2]. Patrakeev M.V., Bahteeva J.A., Mitberg E.B., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Poppelmeier K.R., «Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ », J. Solid State Chem., vol. 172, 219–231, (2003).
- [3]. A.A. Markov, K.Yu. Chesnokov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, A.V. Chukin, O.N. Leonidova, V. L. Kozhevnikov, «Oxygen non-stoichiometry and mixed conductivity of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ », J. Solid State Electrochem., vol. 20, 225–234, (2016).

Электрохимическое поведение анодов ТОТЭ на основе $(\text{Fe,Ni})\text{O}_x$ в метан-содержащих атмосферах

В.А. Колотыгин, А.И. Иванов, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин, В.В. Хартон

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Electrochemical behavior of SOFC anodes based on reduced $(\text{Fe,Ni})\text{O}_x$ in methane-containing atmospheres

V.A. Kolotygin, A.I. Ivanov, D.V. Matveev, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton

*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow Distr., 2 Academician Osipyayn Str.
e-mail: kolotygin@issp.ac.ru*

Оксидные материалы, содержащие каталитически активные переходные металлы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt и т.д.), могут использоваться при окислении углеводородных газовых смесей в анодных камерах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для увеличения стабильности анодов необходимо уменьшение содержания никеля, обладающего высокой каталитической активностью по отношению к реакции Будуара и склонностью микроструктурным изменениям при высоких плотностях тока. В предыдущих работах было показано, что умеренное замещение никеля железом способствует повышенной электрохимической активности анодов ТОТЭ и катализаторов для окисления углеводородов. Благодаря более высокой стабильности железа в окисленной форме даже в анодных условиях, частичное введение железа в никель-содержащие композиты позволяет в некоторой степени стабилизировать микроструктуру и способствует участию поверхностных атомов кислорода в окислительных процессах. При этом более высокая электропроводность FeO по сравнению с NiO является важным преимуществом при высоких токах.

Данная работа посвящена исследованию электрохимических и каталитических свойств композитных анодов на основе оксидов $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{Ni}_\alpha\text{O}_x$. Синтез материалов проводился глицин-нитратным методом. При исследованиях керамических материалов и пористых электродных слоев были использованы методы рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термогравиметрии, дилатометрии и измерений удельной электропроводности в широком интервале парциальных давлений кислорода, импедансная спектроскопия и анализ зависимостей перенапряжения от плотности тока. Для исследования кинетики окисления метан-водородных смесей в модельных ТОТЭ был разработан стенд, позволяющий проводить электрохимические измерения параллельно с анализом топливных газов и продуктов их окисления.

Установлено, что материалы, содержащие до 33% никеля, кристаллизуются со структурой шпинели в окислительных или инертных условиях. При их умеренном восстановлении образуются несколько фаз, включая $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$, $(\text{Fe,Ni})\text{O}$ и Fe_3Ni . Введение 10% железа в NiO приводит к образованию примеси шпинели $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$, сохраняющейся после высокотемпературного отжига на воздухе или в аргоне, в то время как в анодных условиях происходит практически полное восстановление до биметаллической фазы. Добавление железа снижает уровень объемных изменений при редокс-циклировании до ~1% в линейной шкале.

Для анодов на основе $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{Ni}_\alpha\text{O}_x$ наблюдалась сравнительно высокая электрохимическая активность в водород-содержащих атмосферах при 600 - 625° С. В частности, для композитного анода Fe_2NiO_4 - YSZ поляризационное сопротивление

составило 0,5 - 1,0 Ом×см² при этих температурах в увлажненной смеси 10% H₂ - Ar, что сопоставимо со стандартными никелевыми керметами в аналогичных условиях. Показано, что анодная поляризация приводит к существенному уменьшению поляризационного сопротивления. При более высоких температурах, однако, происходит существенная деградация анодной микроструктуры.

При электрохимическом окислении предварительно осушенной топливной смеси H₂ - CH₄ – Ar, электрохимическая активность анодов на основе (Fe,Ni)O_x значительно ниже по сравнению с никелевыми керметами. Из-за сравнительно низких химических потенциалов кислорода в газовых смесях преобладают процессы парциального окисления и крекинга метана, тогда как рост плотности анодного тока приводит, в первую очередь, к окислению водорода.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-79-30071).

Создание многослойной керамической структуры для топливного элемента на основе катода $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3\text{--La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$

**Н.Б. Павздерин¹, А.В. Никонов¹, С.Н. Шкерин²,
О.И. Гырдасова³, А.С. Липилин¹**

¹ *Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

² *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

³ *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

Fabrication of Multilayer Ceramic Structure for Fuel Cell with $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3\text{--La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ Cathode

**N.B. Pavzderin¹, A.V. Nikonov¹, S.N. Shkerin²,
O.I. Gyrdasova³, A.S. Lipilin¹**

¹ *Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg,*

² *Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg*

³ *Institute of Solid-State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg*

e-mail: nipavzderin@gmail.com

Общепризнанная структура ТОТЭ, которую стремятся реализовать разработчики, состоит из плотного слоя электролита, разделяющего пористые слои электродов (анод и катод). При этом формируется трехфазная граница (*электролит–электрод–газ*) – область протекания электродных реакций [1]. Перенос зоны протекания электродной реакции с трехфазной границы на поверхность раздела *электрод–газ* позволит уйти от многих трудностей, связанных с формированием несущего газодиффузионного электрода. Использование высокоплотных электродов снизит общее омическое сопротивление ТОТЭ (отсутствие пористости; уменьшение толщины слоя). Реализация идеи возможна, при смешанной электрон-ионной проводимости материалов электродов.

Твердый электролит на основе LaGaO_3 , обладает высокой ионной проводимостью и широкой рабочей областью парциального давления кислорода [2]. Было показано [3], что наиболее проводящими являются соединения галлата лантана, допированного стронцием и магнием (LSGM). Препятствует практическому использованию данного электролита отсутствие подобранных материалов электродов [4].

Выбор электродных материалов ограничен требованиями к предлагаемой конструкции и условиями работы ТОТЭ. Сопоставление данных [5, 6] приводит к выводу, что составы $(\text{Sr}, \text{La})(\text{Fe}, \text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ обладают наиболее высокой ионной проводимостью среди перовскитных материалов, близких по КТП к LSGM. Кроме того, у составов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [7] и $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG) [8] наблюдается одинаковая динамика изменения расширения с ростом температуры. Снизить расхождение в значениях КТП электролита и электрода можно путем формирования композитного материала LSGM–LSFG.

Целью данной работы являлось получение многослойной структуры плотный несущий электрод (LSGM–LSFG)–электролит (LSGM) методом совместного спекания.

В качестве исходных материалов использовались порошки $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG), подробно описанные в [8–10]. Композитный

состав LSGM–LSFG получали путем смешивания исходных порошков в массовом соотношении 1:2. Кинетику спекания материалов электролита и электродов исследовали с помощью dilatометра Netzsch DIL 402C.

Формирование симметричной многослойной структуры электрод–электролит–электрод выполняли пленочной технологией. Для этого из порошков электролита LSGM и электрода LSGM – LSFG были отлиты пленки толщиной около 15 мкм. Из пленок вырубали диски. Омоноличивание пленочных образцов производили на одноосном гидростатическом прессе. Режим спекания был выбран на основе dilatометрических данных.

Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью оптического (Olympus BX41M) и сканирующего электронного (LEO 982) микроскопов. Исследование характеристик многослойной структуры проводили методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Solartron SI-1260/1287.

Результаты исследования линейной усадки образцов LSGM и LSGM–LSFG приведены на рис. 1. Видно, что возможность совместного спекания ограничена температурой 1350°C, простой нагрев до которой не позволяет достичь полной плотности LSGM и LSGM–LSFG. Остаточная пористость материалов электролита и электрода может быть устранена во время выдержки при температуре спекания.

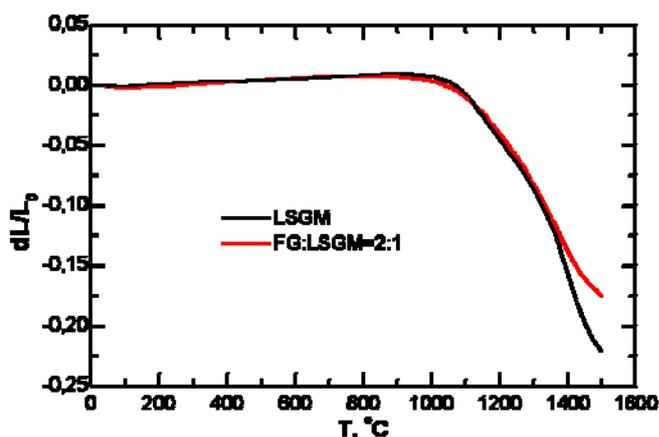


Рис. 1. Кривые линейной усадки образцов LSGM и LSGM–LSFG

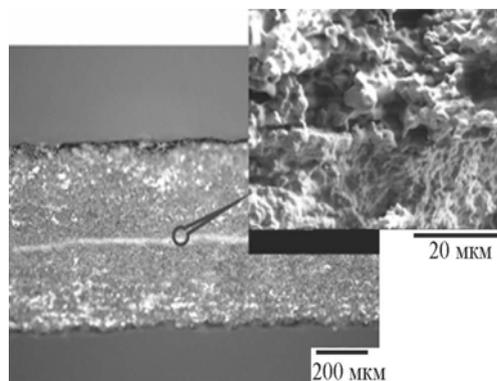


Рис. 2. Структура многослойного образца, спеченного при 1250°C

Полученные многослойные дисковые образцы имели диаметр примерно 14 мм. Толщина слоев электролита LSGM и электродов LSGM–LSFG, составляла около 20 и 200 мкм, соответственно. Из рис. 2 видно, что граница раздела плотных слоев электролит – электрод сформирована качественно, отсутствуют какие-либо слоения и дефекты.

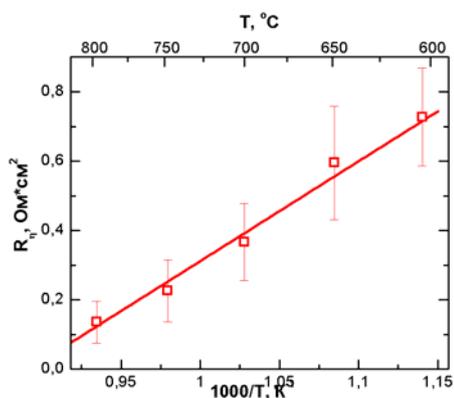


Рис. 3. Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления

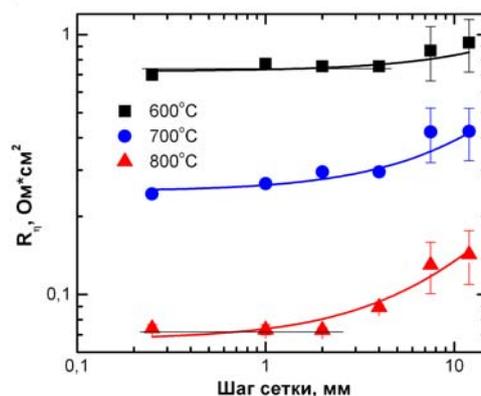


Рис. 4. Зависимости поляризационного сопротивления электрода от шага сетки

Температурная зависимость удельного поляризационного сопротивления электродов LSMG–LSFG, полученная усреднением данных по 8 образцам, представлена на рис. 3. Поляризационное сопротивление при 800°C равно 0.14 Ом·см², что сопоставимо с лучшими литературными данными для катодных материалов, контактирующих с электролитом LSMG.

В ходе работы было оценено влияние шага токосъемной сетки на поляризационное сопротивление образца при разных температурах (рис. 4). Изменение величины поляризационного сопротивления от шага сетки связано с проводимостью материала катода [11]. Видно, что при значениях шага сетки 0,25, 1 и 2 мм значения поляризационного сопротивления практически не меняются. Данный результат существенно облегчит проектирование токосъемов при сборе батареи топливных элементов.

На практике реализована идея новой структуры твердооксидных топливных с трехфазной границей на поверхности раздела электрод–газ, позволяющей уйти от диффузионных затруднений подвода и отвода реагентов через пористый электрод к месту протекания реакции. Была получена бездефектная структура LSMG–LSFG // LSMG // LSMG–LSFG при температуре 1250°C. Методом импедансной спектроскопии определено, что поляризационное сопротивление полученных симметричных образцов при 800°C составляет 0.14 Ом·см², что сопоставимо с лучшими литературными данными.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0389-20140002.

Литература

- [1] “Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures” Editors J. T. S. Irvine, P. Connor, Springer, London, 230 (2013).
- [2] J. W. Fergus, “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*. V. 162. P.30– 40 (2006).
- [3] H. Hayashi, H. Inada, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa, “Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides”, *Solid State Ionics*, V. 122, p. 1-15 (1999).
- [4] G. Dotelli, C.M. Mari, R. Ruffo, R. Pelosato, I.N. Sora, “Electrical behaviour of LSMG–LSM composite cathode materials”, *Solid State Ionics*, V. 177, p. 1991–1996 (2006).
- [5] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou, “Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes”, *Solid State Ionics*, V. 138, p. 79–90H (2000).
- [6] V.V. Kharton, A.L. Shaulo, A.P. Viskup, M. Avdeev, et. al. “Perovskite-like system (Sr,Lа)(Fe,Gа)O_{3-δ}: structure and ionic transport under oxidizing conditions transport under oxidizing conditions”, *Solid State Ionics*, V. 150, p. 229– 243 (2002).
- [7] S. Baskaran, C. A. Lewinsohn, Y-S. Chou et al. “Mechanical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate”, *Journal of Materials Science*. V. 34. P. 3913–3922 (1999).
- [8] S.N. Shkerin, A.V. Kyz'min, A.Y. Stroeva, O.I. Gyrdasova, A.V. Nikonov “ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMAL EXPANSION OF La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-δ} (X = 0.2–0.5; Y = 0–0.4)”, *Russian Journal of Electrochemistry*, V. 53. P. 154–160 (2017).
- [9] В.Н. Красильников, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдадова, А.А. Корнева, А.В. Никонов, А.С. Липилин, “Получение однофазного твердого электролита La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2} методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза”, *Журнал неорганической химии*, Т. 56, с. 1059–1063 (2011).
- [10] С. Н. Шкерин, А. А. Корнева, О. И. Гырдадова, “Особенности спекания керамики La_{0.88}Sr_{0.12}Ga_{0.82}Mg_{0.18}O_{2.85}”, *Электрохимическая энергетика*, Т. 11. С. 115–119 (2011).
- [11] И.В. Мурыгин, Электродные процессы в твердых электролитах, М.: Наука, 351 с (1991).

Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ в качестве компонентов многослойных электродов среднетемпературных ТОТЭ

А.И. Иванов, Е.В. Ципис, И.И. Зверькова, С.И. Бредихин, В.В. Хартон

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Stability and functional properties of fluorite-type $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ as multilayer electrode components for intermediate-temperature SOFCs

A.I. Ivanov, E.V. Tsipis, I.I. Zverkova, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow Distr., Academician Osipyan Str. 2

e-mail: aliv@issp.ac.ru

Одним из главных источников деградации ТОТЭ является химическое взаимодействие между электролитом и электродами в условиях функционирования. Это делает необходимым использование защитных подслоев между материалами, позволяющих блокировать взаимную диффузию компонентов и расширить зону электрохимической реакции. Материалы многофункциональных подслоев должны обладать смешанной ионно-электронной проводимостью, высокой скоростью межфазного обмена кислородом, хорошей термодинамической стабильностью и термомеханической совместимостью по отношению к электродам и твердому электролиту. Таким требованиям частично удовлетворяют твердые растворы на основе оксида церия, в частности $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$. Однако последний состав и его производные имеют смешанную проводимость только в восстановительных (анодных) условиях. В настоящей работе была поставлена задача улучшить электротранспортные свойства $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ путем частичного замещения церия ионами празеодима со смешанной валентностью $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$, которые обеспечивают электронную проводимость p -типа в окислительных атмосферах.

Флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0-0.2$) были синтезированы с использованием глицин-нитратного метода и аттестованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микронзондового рентгенофлюоресцентного анализа. Удельная электропроводность и термическое расширение керамики $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ исследованы на воздухе в интервале температур 923-1223 К. Химическая стабильность по отношению к галлатному электролиту была оценена методом контактных отжигов порошковых смесей на воздухе при 1473-1623 К с дальнейшим рентгенографическим анализом.

Установлено, что увеличение содержания празеодима приводит к увеличению дырочной проводимости и уменьшению энергии активации электропроводности за счет наличия редокс-пары $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$. Однако введение празеодима также обуславливает увеличение коэффициентов термического расширения в области средних температур. Кроме того, возрастание среднего радиуса катионов приводит к снижению термодинамической стабильности твердых растворах как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В результате химическое взаимодействие Pr -замещенных материалов и галлатного твердого электролита при высоких температурах является более интенсивным по сравнению с $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$, а восстановление Pr -содержащих

твердых растворов может приводить к образованию следов примесной фазы со структурой С-типа.

Сравнительные электрохимические исследования проводили трех-электродным способом на ячейках с электролитом на основе $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. В качестве рабочего электрода использовался перовскит $\text{PrBaFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$, нанесенный на подслои из $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ или $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-79-30071).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Прибор повышенной чувствительности для измерения электрохимических шумов химических источников тока

Е.А. Астафьев¹

¹*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., просп. Академика Семенова, д.1*

High sensitivity instrumentation for electrochemical noise of chemical power sources measurement

Е.А. Astafev¹

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1*

mail: tdsipch@list.ru

Метод электрохимических шумов впервые был использован для измерения флуктуаций напряжения химического источника тока в 1965 году [1]. Позднее различные группы исследователей работали в этом направлении и достигли различных результатов. В качестве одной из главных сложностей при этом многие из них отмечали необходимость в использовании специализированной измерительной аппаратуры с высоким разрешением. К сожалению серийные потенциостаты не отвечают этому требованию, как в случае, например, коррозионных измерений, где могут наблюдаться амплитуды шумов от единиц микровольт до десятков милливольт. Работа с химическими источниками тока требует измерения переменных сигналов в единицы нановольт и ниже [2].

Ранее нами была разработана серия приборов для измерения электрохимических шумов [3]. Прибор NM-4 позволяет измерять шумы на уровне теплового шума в 1 килоом. Его модернизированная для низких импедансов версия до 50-70 Ом. Однако для максимально точной регистрации электрохимических шумов химических источников тока в максимально широком интервале частот, требуется регистрация еще более низких уровней шумов.

Для улучшения параметров прибора существуют различные способы, например параллельное включение усилительных каналов и кросс-корреляционные подходы. Один из альтернативных методов, объединяющих обе эти идеи, был предложен итальянской группой исследователей для измерения шумов электронных компонентов [4]. В своей работе мы попытались использовать эти идеи для модернизации усилительного тракта прибора NM-4 с целью повышения его разрешающей способности.

Нами был спроектирован новый усилительный тракт, основные идеи схемотехники которого были заимствованы из работы [4], но при этом адаптированы под нашу задачу. В частности используемые инструментальные усилители были заменены на более точные, а все усиление было сосредоточено в первом каскаде без применения усиления в выходных вычитающих каскадах. Такие изменения позволяют максимально использовать предложенную авторами работы [4] идею.

Помимо этого, коэффициент усиления был повышен до 1000. Также улучшена система экранирования, а именно было увеличено количество экранов с двух до трех контуров.

Основные результаты доработки приведены на рис. 1 в сравнении с обычным усилителем, а также с традиционным и хорошо известным параллельным включением

двух каналов. В результате новый подход показал более высокие результаты, в частности, снижение величины размаха шумов частотной зависимости СПМ эталонного резистора номиналом в 10 Ом до 4.8 Ом против 6.11 Ом для параллельного включения, при исходном размахе для одного канала в 8 Ом. Для резистора номиналом в 10 Ом при этом удалось получить погрешность в $\pm 24\%$, что является достаточно высоким результатом. Дальнейшее улучшение разрешения возможно с применением увеличением размера анализируемой выборки данных.

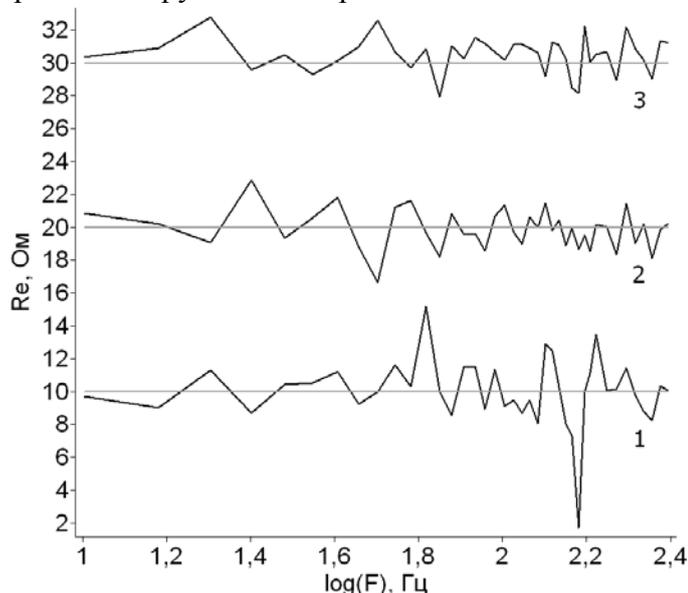


Рис.1. Частотные зависимости СПМ шумов по напряжению, зарегистрированные для постоянного резистора номиналом 10 Ом при работе одного канала – 1, при параллельном включении двух каналов – 2, и применении модернизации - 3. Горизонтальная прямая серая линия на каждом рисунке соответствует номиналу тестируемого резистора. Кривые для наглядности раздвинуты по действительной оси вверх на 10 Ом.

Используемая доработка позволяет регистрировать малые сигналы с менее искаженными частотными характеристиками. При этом нет необходимости отдельно измерять и вычитать собственные шумы прибора, как это всегда необходимо делать в традиционных подходах, так как они компенсируются автоматически во время рабочего измерения. Именно этот факт и позволяет прибору развить более высокое разрешение по сравнению с традиционным подходом. В результате применения всех описанных доработок, удалось улучшить минимальный порог чувствительности прибора до значений эквивалентного шумового сопротивления в 7-10 Ом.

Литература

- [1] К. Ф. Knott «Measurement of battery noise and resistor-current noise at subaudio frequencies», *Electrochem. Lett.*, 1, 132, (1965).
- [2] Е. А. Астафев, А. Е. Уксхе, Е. В. Герасимова, Ю. А. Добровольский, Р. А. Манзос, «Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads», *J. Solid. State Electrochem.*, DOI 10.1007/s10008-018-3892-4.
- [3] Е. А. Астафьев «Универсальный прибор с высоким разрешением для измерения электрохимических шумов», *ИТЭ*, 1, 151-152, (2018).
- [4] С. Ciofi, F. Crupi, C. Pace «A New Method for High-Sensitivity Noise Measurements», *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 51(4), 656-659, (2002).

Автономная система энергообеспечения на базе металлгидридной технологии хранения водорода

Д.В.Блинов¹, В.И.Борзенко¹, А.А.Хайруллина²

¹ ОИВТ РАН, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2

² Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), г. Москва

Stand-alone energy supply system based on metal hydride technology of hydrogen storage

D.V.Blinov¹, V.I.Borzenko², A.A. Khayrullina¹

¹ Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences (JIHT RAS), Russia, 125412, Moscow, Izhorskaya st. 13 Bd.2

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Russia, Moscow, 121205, Nobelya Ulitsa 3

mail: ¹D.V.Blinov.JIHTRAS@yandex.ru; ¹h2lab@mail.ru; ²a.hayrullina@gmail.com

Проблема обеспечения автономных потребителей электроэнергией и теплом весьма актуальна для Российской Федерации. На регионы с нецентрализованным энергоснабжением приходится около 70% территории, где проживает порядка 20 млн. человек и находится до 15% основных фондов [1]. Использование дорогого привозного ископаемого топлива в энергоустановках на двигателях внутреннего сгорания отличается низкой эффективностью и наносит существенный вред окружающей среде. Решением может стать использование возобновляемых источников энергии в сочетании с аккумулярованием энергии в виде химической энергии универсального и экологически чистого вторичного энергоносителя – водорода, который может быть с высокой эффективностью преобразован в электричество в топливных элементах (ТЭ), что позволяет избежать потерь энергии в результате саморазряда и существенно повышает экологическую безопасность по сравнению с аккумуляторными батареями и дизель-генераторами, используемыми для этой цели в настоящее время [2-4].

Для стационарных автономных систем энергообеспечения компактность устройств, простота эксплуатации и безопасность часто имеют более важное значение, чем их вес. Поэтому металлгидридные системы очистки и хранения водорода на основе интерметаллических сплавов (ИМС), способные избирательно и обратимо поглощать водород, весьма перспективны для создания систем аккумулярования энергии для стационарных энергоустановок, в том числе на основе ВИЭ. Основная масса водорода в такой системе находится в связанном твердофазном состоянии, что обеспечивает повышенную безопасность при эксплуатации. Водород поглощается ИМС с отводом тепла и выделяется при нагреве, причем большой тепловой эффект реакции обеспечивает весьма сильную зависимость равновесного давления водорода над сплавом от температуры – для низкотемпературных систем оно может изменяться от долей атмосферы до величины порядка 1 МПа при изменении температур от 20°C до 80°C. Это позволяет обеспечить проведение процессов поглощения и выделения водорода за счет имеющихся в системе энергообеспечения ресурсов горячей и холодной воды и осуществить безмашинное компримирование газообразного водорода за счет использования низкопотенциального тепла потерь в топливном элементе.

Основным лимитирующим процессом, определяющим эффективность работы металлгидридных реакторов, является тепломассоперенос в металлгидридной засыпке при сорбции/десорбции. Теория тепломассообмена в мелкодисперсных средах

при наличии фазовых превращений и реакции сорбции/десорбции, учитывающая размерные и масштабные эффекты, в настоящее время отсутствует. В этой связи важнейшими задачами становятся экспериментальные исследования процессов тепломассопереноса в реакторах и разработка эффективных методов их математического моделирования и инженерных методик оптимизации конструктивных решений.

Другой, не менее важный класс научных и технических задач, связан с разработкой эффективных технологий системной интеграции металлгидридных устройств для хранения и очистки водорода с энергоустановкой на основе ТПТЭ с учетом требований потребителей энергии (график потребления, требуемая электрическая и тепловая мощность), а также с источниками водорода (например, электролизер). Для таких систем необходима оптимизация как схемы автономной энергоустановки в целом, так и режимов работы отдельных ее частей, исходя из графиков электрической и тепловой нагрузки конкретных потребителей, а это возможно только с использованием модельных интегрированных систем, включающих основные элементы системы топливообеспечения автономных энергоустановок.

Экспериментальная система энергообеспечения H₂Smart (рис.1) включает в себя: ТЭ, мощностью 1 кВт, электролизер с твердополимерным электролитом с максимальной производительностью до 300 норм.л/ч, металлгидридный реактор, свинцовые аккумуляторные батареи, а также инвертор DC/AC 48/220 В.

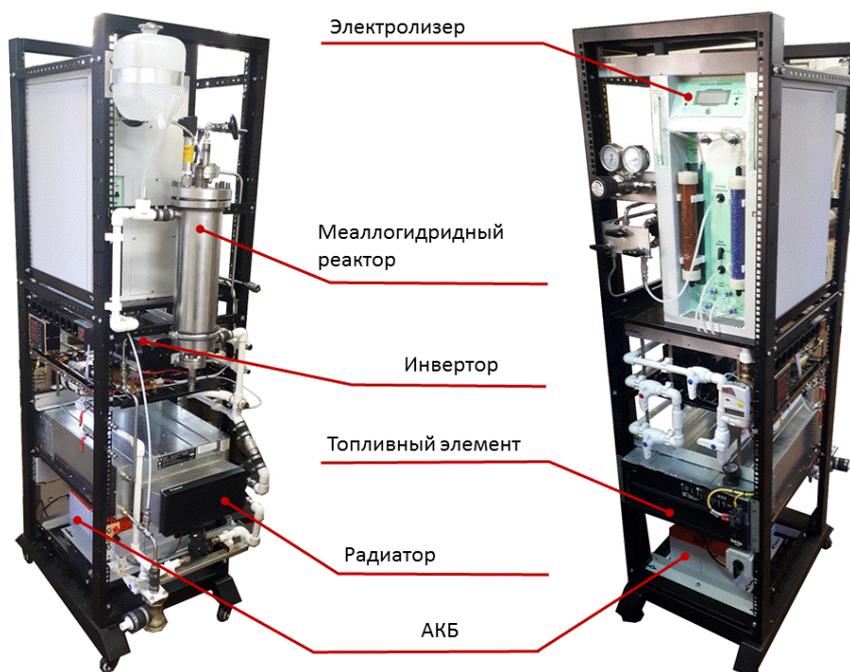


Рис. 1. Общий вид энергоустановки.

Водород производится электролизом с использованием энергии от возобновляемых источников, проходит через осушитель и запасается в металлгидридном реакторе. Охлаждение реактора в процессе сорбции водорода (зарядки реактора) производится за счет воды, находящейся во внутреннем контуре системы охлаждения, либо воды, подаваемой из внешнего источника. Водород хранится в твердофазном состоянии в реакторе до тех пор, пока необходимость в электроэнергии у потребителя не станет выше производства энергии от ВИЭ. На следующем шаге топливный элемент вводит процедуру запуска, обеспечиваемую резервным аккумулятором небольшой емкости. Горячий воздух из топливного элемента проходит через радиатор и нагревает воду во внутреннем контуре системы охлаждения. С помощью насоса горячая вода направляется в реактор для обеспечения процесса десорбции водорода (разрядки реактора). Водород из металлгидридного реактора направляется в ТЭ, где генерируется электроэнергия и тепло. Электроэнергия отправляется потребителю через

инвертор 48/220В, а часть неиспользованной энергии аккумулируется в АКБ. Тепло от ТЭ также направляется потребителю, а часть используется во внутреннем контуре системы охлаждения для нагрева металлгидридного реактора (рис.2).

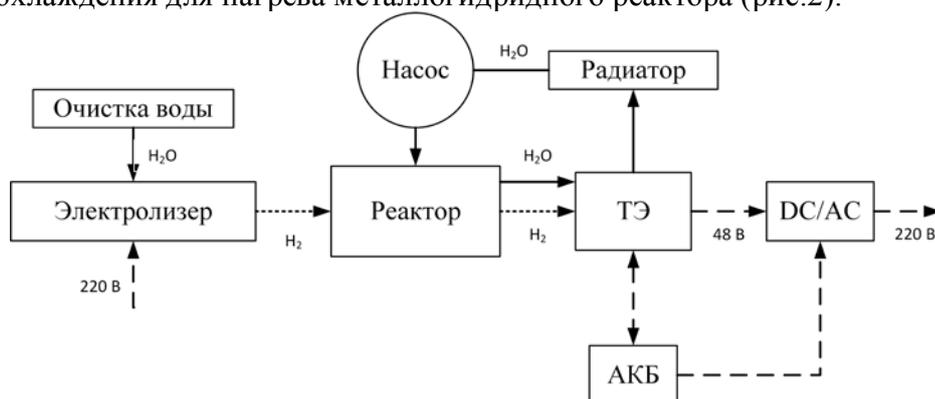


Рис.2. Принцип действия энергоустановки.

Экспериментально показана возможность интеграции металлгидридной системы водородного аккумулирования водорода с ТЭ и электролизером, а также отработаны рабочие режимы энергоустановки (Рис. 3). Установка позволяет исследовать системные процессы на всей цепочке «электролизер-хранение водорода-ТЭ».

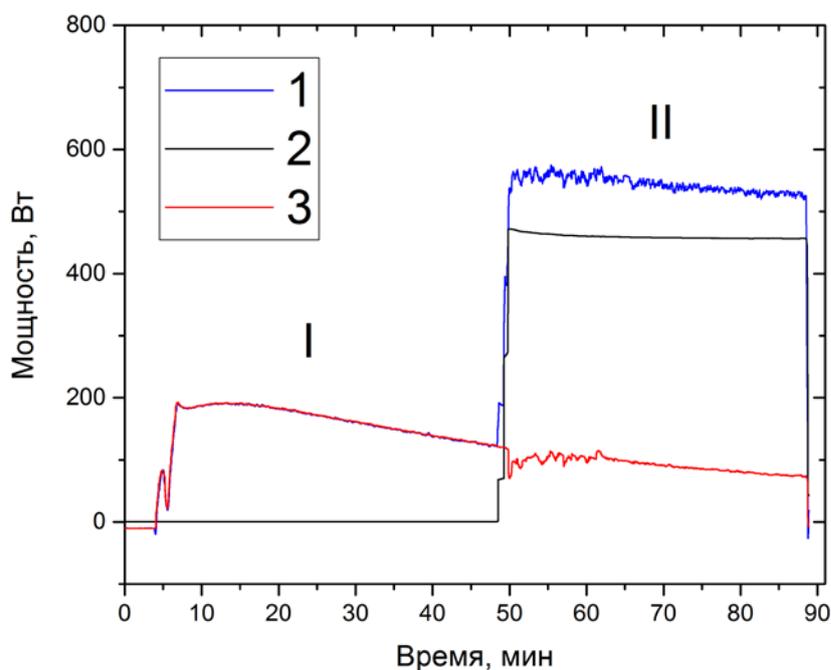


Рис. 3. Рабочие режимы работы энергоустановки. I – зарядка АКБ от ТЭ; II – Зарядка АКБ и выдача энергии потребителю. 1 – мощность на ТЭ; 2 – нагрузка; 3 – мощность, направляемая на АКБ.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Проект № 14-50-00124)

Литература

- [1] Фортов В. Е., Попель О. С. «Энергетика в современном мире», *Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект"*, (2011).
- [2] Коровин Н. В. «Топливные элементы и электрохимические энергоустановки», *Москва: Изд-во МЭИ*, (2005).
- [3] Førde T., Eriksen J., Pettersen A. G., Vie P. J. S., Ulleberg Ø. «Thermal integration of a metal hydride storage unit and a PEM fuel cell stack», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, № 16, 6730-6739, (2009)

[4] Sharaf O. Z., Orhan M. F. «An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, T. 32, 810-853, (2014)

Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия

**М.А.Борик¹, А В Кулебякин¹, И.Е.Курицына², Е.Е.Ломонова¹, Ф. О. Милович³,
В.А.Мызина¹, В.В.Осико¹, Н.Ю.Табачкова³**

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, Россия*

²*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, Россия*

Structure, mechanical and transport properties of zirconia crystals partially stabilized with scandium and yttrium oxides

**M. A. Borik¹, A. V. Kulebyakin¹, I. E. Kuritsyna², E. E. Lomonova¹, F. O. Milovich³,
V. A. Myzina¹, V. V. Osiko¹, N. Yu. Tabachkova³**

¹*Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991 Moscow, Vavilova st. 38, Russia*

²*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyana, 2*

³*National University of Science and Technology (MISIS), 119049 Moscow, Leninsky pr. 4, Russia*

e-mail: borik@lst.gpi.ru

Кубические твердые растворы диоксида циркония, стабилизированного 8 – 9 мол. % Y_2O_3 , широко используются в качестве электролитов в высокотемпературных ТОТЭ, поскольку они имеют высокую кислород-ионную проводимость при температурах $\sim 1000^\circ C$. Однако они являются достаточно хрупкими материалами, которые, несмотря на высокую микротвердость, имеют очень низкую трещиностойкость. Альтернативным материалом, который может использоваться в качестве твердых электролитов, являются кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония, легированные ~ 3 мол. % Y_2O_3 , которые обладают улучшенными механическими свойствами и приемлемой проводимостью при высоких температурах. Известно также, что кубические твердые растворы системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ обладают максимальной ионной проводимостью среди всех материалов на основе диоксида циркония. Целью настоящей работы являлся синтез кристаллов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x = 0.003 - 0.045$; $y = 0,005 - 0.03$) и исследование их механических и транспортных свойств для оценки перспектив использования этих материалов в качестве твердоэлектролитных мембран в ТОТЭ.

Кристаллы были выращены методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Исследование структуры кристаллов методом рентгеновской дифрактометрии показало, что все исследуемые кристаллы представляют собой смесь двух тетрагональных фаз диоксида циркония t и t' с различной степенью тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$), составляющей 1.014-1.015 и 1.004-1.005 для t и t' фаз, соответственно. Все образцы обладали высокой микротвёрдостью (13.5 – 15.0 ГПа) и трещиностойкостью (порядка 6 - 7 МПа*м^{1/2}). Трещиностойкость образцов уменьшалась с увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов, что хорошо согласуется с происходящими при этом изменениями фазового состава, а

именно: с увеличением содержания трансформируемой t фазы. Значения удельной ионной проводимости для всех исследуемых составов довольно близки и составляют порядка $0,03 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре 1173 К. При сопоставимых концентрациях стабилизирующих оксидов значения проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ в 1,5-2 раза выше по сравнению с проводимостью кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$.

Таким образом, удовлетворительная высокотемпературная удельная проводимость кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ в сочетании с их хорошими механическими свойствами делает перспективным использование этих материалов в качестве планарных твердоэлектролитных мембран твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».

Соединения на основе церата бария для среднетемпературных топливных элементов

Е.А.Булаева¹, Ю.А.Лулицкая¹, Д.А.Калганов¹

¹Челябинский государственный университет, 454001, Челябинск, Бр. Кашириных, 129

e-mail: 13735446@mail.ru

«Compounds based on barium cerate for medium-temperature fuel cells»

E.A.Bulaeva¹, Y.A.Lupitskaya¹, D.A.Kalaganov¹

¹Chelabinsk State University, 454001, Chelabinsk, Br. Kashirinih, 129

e-mail: 13735446@mail.ru

Оксиды семейства (ABO₃) со структурой типа перовскита обладают рядом уникальных физико-химических свойств, что делает их объектами интенсивных теоретических и экспериментальных исследований. Одними из таких свойств являются ионная и протонная проводимость сложных оксидов. К числу типичных представителей протонных проводников относятся цераты бария, которые характеризуются наиболее высокой протонной проводимостью среди широкого круга подобных материалов и привлекают повышенное внимание как потенциальные электролиты для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ИТ-СОFC). Более того, на основе этих соединений могут быть получены твердые растворы, обладающие высокой анионной проводимостью [1], механизм ионного транспорта в которых достигается путем частичного замещения ионов Ce⁴⁺ низковалентными катионами (Y³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺) в октаэдрических позициях (B - позициях) структуры типа перовскита. В результате гетеровалентного замещения в решетке AB_{1-x}M_xO_{3-δ} создаются кислородные вакансии с эффективным зарядом +2, концентрация которых $\delta = x/2$ определяется уровнем допирования x [1].

Такие соединения могут быть получены методом полимерных комплексов (м. Печини) или по стандартной керамической технологии.

В настоящей работе методами ТГ-ДСК анализа изучены особенности образования твердых растворов BaCe_{1-x}M_xO_{3-δ} при частичном гетеровалентном замещении Ce⁴⁺ ионами иттрия и металлов редких земель (M – Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺), определены оптимальные температуры синтеза и спекания образцов различного состава. Методом качественного рентгенофазового анализа установлено, что при 1373 К соединения на основе церата бария кристаллизуются в рамках искаженной структуры типа перовскита (пространственная группа *Pm3n*). С помощью данных рентгендифракционного анализа определены параметры, характеризующие кристаллическую решетку полученных перовскитоподобных фаз (параметр элементарной ячейки, заселенность кристаллографических позиций), и исследованы их керамические свойства.

Литература

[1] D. Medvedev, A. Murashkina, “BaCeO₃: Materials development, properties and application.”, *Progress in Materials Science*, vol.60, pp.72–129 (2014).

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269

Исследование сложных оксидов $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuMO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$)
в качестве катодных материалов ТОТЭ

Г.М. Елисеева¹, Н.Б. Кострецова¹, Н.В. Лысков², В.А. Колотыгин¹, С.И. Бредихин¹

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*
²*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., просп. Академика Семёнова, д.1*

Investigation of $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuMO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) complex oxides
as cathode materials for SOFCs

G.M. Eliseeva¹, N.B. Kostretsova¹, N.V. Lyskov², V.A. Kolotygin¹, S.I. Bredikhin¹

¹*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academician Ossipyan, 2*
²*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academician Semenov, 1
e-mail: eliseevagm@mail.ru*

Одним из способов уменьшения энергозатрат при эксплуатации твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является изменение рабочей температуры устройств с 800-1000°C до 500-800°C, что дополнительно приведет к снижению скорости деградации и улучшению химической совместимости компонентов топливной ячейки. Вместе с тем подобный переход негативно сказывается на электрохимической активности катодных материалов ТОТЭ. Вследствие чего актуальным становится поиск новых катодных материалов, которые обладали бы высокой электрохимической производительностью в интервале средних температур. В связи с этим, в данной работе было проведено исследование сложных оксидов $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuMO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) со структурой двойного перовскита в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Синтез $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuMO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) был осуществлён глицин-нитратным методом. С использованием высокотемпературной дилатометрии были определены коэффициенты термического расширения, которые составили $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при температуре выше 600°C. Показано, что полученные величины в значительной степени определяются химической составляющей расширения. Исследование электропроводящих свойств полученных материалов на воздухе выявило, что в температурном интервале 350-550°C характер проводимости менялся с полупроводникового на псевдометаллический. Наибольшим значением проводимости (510-290 См/см) при $T \geq 500^\circ\text{C}$ обладал образец, допированный кобальтом. На основе анализа зависимости проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе было установлено, что в высокотемпературной области основными носителями заряда являются дырки. Электродные материалы на основе $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuMO}_{5+\delta}$ продемонстрировали высокую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода; в частности, поляризационное сопротивление для $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuCoO}_{5+\delta}$ составило $\sim 0.09 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при 700°C на воздухе. Также было проведено тестирование исследуемых соединений в качестве катодов на модельных топливных ячейках анод-поддерживающей конструкции.

Синтез материалов, изучение их структурных и электротранспортных характеристик были проведены при поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831). Дилатометрические и электрохимические испытания были проведены при поддержке РНФ (грант № 17-79-30071).

Методы обработки спектров комбинационного рассеяния света,
полученных в условиях работы ТОТЭ

**Г.М.Елисеева¹, И.Н.Бурмистров^{1,2}, Д.А.Агарков^{1,2}, А.А.Максимов¹,
И.И.Тартаковский¹, С.И.Бредихин^{1,2}**

¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

²МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский переулок, д. 9

The processing methods of Raman spectra obtained under SOFC conditions

**G.M.Eliseeva¹, I.N.Burmistrov^{1,2}, D.A.Agarkov^{1,2}, A.A.Maksimov¹, I.I.Tartakovskii¹,
S.I.Bredikhin^{1,2}**

¹*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academician Ossipyan str., 2*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudniy, Moscow region,
Institusky lane, 9
e-mail: eliseevagm@mail.ru*

Одним из важных направлений в области разработки твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является исследование механизмов протекания токогенерирующей реакции в электродах ТОТЭ. Традиционные методы исследования ТОТЭ, такие как измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) и импедансная спектроскопия, либо не дают исчерпывающей информации о протекающих процессах, либо основываются на весьма неоднозначных моделях. В этом случае необходимо применение методов, которые позволяют проводить исследования непосредственно в области протекания токогенерирующей реакции в режиме реального времени, и при этом являются неинвазивным и дистанционными. Таким методом может стать спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС).

В ИФТТ РАН была разработана методика, комбинирующая традиционные электрохимические методы исследования с методами спектроскопии КРС. Однако необходимо учесть, что глубина проникновения лазерного излучения, возбуждающего КРС, составляет < 1 мкм. Поэтому для проведения исследований с использованием методов КРС были созданы образцы со специальной геометрией, позволяющие производить измерения спектров КРС непосредственно из области протекания реакции на границе электролит | анод.

Ещё одной сложностью применения данной методики является относительно высокая (600-900°C) рабочая температура ТОТЭ. При таких условиях интенсивность теплового излучения становится намного выше, чем исследуемый сигнал, и в измеряемом спектре КРС содержится существенный вклад от теплового излучения, интенсивность которого зависит от частоты.

В данной работе была создана и апробирована методика проведения эксперимента, а также процедуры обработки спектров КРС, облегчающие дальнейшую интерпретацию экспериментальных данных. После процессов «очистки» и нормировки проводилось разложение спектра КРС на составляющие с целью выделения пика CeO_{2-x} (450 см^{-1}), чувствительного к локальной стехиометрии кислорода. В работе приводится сравнение обработки спектров для образца анод- и электролит-поддерживающей конструкции.

Исследования были проведены при поддержке РФФИ (грант № 17-79-30071).

Физико-химические свойства геленита $\text{SrMAl}_2\text{SiO}_7$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$) в качестве прекурсора высокотемпературных стеклокерамических герметиков электрохимических устройств

Н.Б. Кострецова, Д.В. Матвеев, В.А. Колотыгин, В.В. Хартон, С.И. Бредихин

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, д.2

Physicochemical properties of $\text{SrMAl}_2\text{SiO}_7$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$) gehlenite as a precursor of high temperature glass-ceramic sealants for electrochemical devices

N.B. Kostretsova, D.V. Matveev, V.A. Kolotygin, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyayn, 2

e-mail: kostretsova@issp.ac.ru

Одной из важных задач при разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является создание высокотемпературных герметиков, применяемых для фиксации мембранно-электродных блоков в электрохимической батарее, разделения катодного и анодного газовых пространств и обеспечения электрической изоляции токоъемных элементов батареи ТОТЭ. Корректная работа устройств достигается при соблюдении герметиками ряда требований, основными из которых являются отсутствие газопроницаемости, высокое удельное сопротивление ($>100 \text{ мкОм}$) близость значений коэффициента термического расширения (КТР) соответствующим величинам других компонентов, а также высокая химическая стабильность в условиях функционирования. Герметизация планарных ТОТЭ производится, как правило, при температурах, превышающих рабочую температуру ТОТЭ на 100-150 К. Вместе с тем, разработка более сложных конструкций требует создания ряда герметиков, обеспечивающих возможность увеличения температуры до 1200-1450 К, а в отдельных случаях вплоть до 1600-1700 К. К таким задачам относятся создание модульных трубчатых и профилированных ТОТЭ, внедрение сенсоров непосредственно в батарею, герметизация дефектов на сформированных пленочных мембранно-электродных блоках большого размера и замещение части металлических компонентов на композиционные для снижения массы батареи. Задачей настоящей работы было исследование физико-химических и термомеханических характеристик некоторых силикатов системы $\text{SrMAl}_2\text{SiO}_7$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}$) со структурой геленита и стеклокерамических материалов на их основе с целью оценки их применимости в качестве прекурсоров высокотемпературных герметиков.

Материалы состава $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) были синтезированы твердофазным методом на воздухе. Термические свойства керамики были изучены с помощью высокотемпературной дилатометрии, термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Показано, что частичное замещение катионов стронция кальцием приводит к незначительному увеличению коэффициентов термического расширения (КТР). Тем не менее, уровень КТР составляет $(8 - 9) \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, указывая на необходимость добавления в материал герметика дополнительных компонентов с более высоким КТР, таких как стабилизированный ZrO_2 . Установлено, что электроизоляционные свойства материалов удовлетворяют предъявляемым требованиям; в частности, удельное сопротивление $\text{SrCaAl}_2\text{SiO}_7$ составляет $\sim 70 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ при 1173 К. Проводимость проявляет термически-активированный характер.

При частичном допировании катионами кальция происходит незначительное снижение энергии активации с 236 кДж/моль до 230 кДж/моль.

Стеклокерамические материалы были получены путем закалки расплава соответствующих оксидов в стехиометрическом соотношении. Был получен стеклокерамический композит, позволяющий производить склейку стабилизированного диоксида циркония при 1720-1740 К. Исследования методом высокотемпературной оптической микроскопии показали, что при нагревании до 1670 К величина линейной усадки скомпактированного порошка $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, полученного путем перемола закаленного расплава, составляет ~1.4%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-79-30071).

Накопители энергии для долгосрочного хранения

А.А.Калинников, С.В.Островский, В.И.Порембский, В.И.Теренин, В.Н.Фатеев

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

Energy accumulators for long time storage

A.A.Kalinnikov, C.V.Ostrovskii, V.I.Porembskii, V.I.Terenin, V.N.Fateev

NRC «Kurchatov institute», 1 Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia

mail:Fateev_VN@nrcki.ru

Существует большая потребность в портативных и малогабаритных источниках электропитания для ряда потребителей энергии, в числе которых транспортные системы (летательные аппараты, робототехнические системы и пр.), а также автономные и индивидуальные источники энергии для гражданских целей, армии, работ в полевых условиях и в чрезвычайных ситуациях. В традиционных вариантах автономных энергоустановок с долгосрочными накопителями энергии в настоящее время используются системы на основе аккумуляторов, лучшие из которых (литий-ионные) имеют энергоемкость на уровне 250 Вт·ч/кг, при этом такие системы характеризуются существенным уменьшением энергоемкости при пониженных температурах, а также потерями при долгосрочном хранении [1].

В последние годы во всем мире успешно развиваются работы в области водородной энергетики и, в частности, по прямому получению электрической энергии в энергоустановках с использованием топливных элементов, в которых водород используется в качестве энергоносителя.

Одним из наиболее перспективных направлений является использование энергоустановок (ЭУ) на основе топливных элементов, в частности, твердополимерных (ТПТЭ). Топливные элементы с твердым полимерным электролитом обладают рядом свойств, определяющих их высокую эффективность и целесообразность внедрения, в том числе высокими значениями КПД (до 70 % при работе на водороде), высокой удельной производительностью (рабочие плотности тока до 1 А/см² и выше), относительно низкой рабочей температурой (40-90°С), высокой маневренностью по мощности, быстрым выходом на номинальный режим работы, экологической чистотой и бесшумностью в работе. Основным преимуществом настоящей разработки перед существующими в настоящее время энергосистемами (на основе свинцово-кислотных, никель-кадмиевых, серно-натриевых или литий-ионных аккумуляторов) являются существенное – более чем в 2 раза увеличение энергоемкости энергоустановки (более 500 Вт·ч/кг), длительности автономной работы и возможность хранить энергию в виде водорода практически неограниченное время.

Выполнен сравнительный анализ электрохимических систем для преобразования и долгосрочного хранения энергии по ряду технических и экономических параметров. Рассмотрен массив сведений о характеристиках различных систем аккумулирования энергии, среди которых решения, основанные на батареях свинцово-кислотных, никель-кадмиевых, серно-натриевых, литий-ионных, литий-полимерных аккумуляторов, суперконденсаторов, Red-Ox аккумуляторов, а также систем хранения энергии в виде водорода [1-4]. Показано, что среди систем аккумулирования энергии, которые накапливают энергию в электрохимической (химической) форме, наиболее перспективными для долгосрочного хранения энергии являются системы на основе

водорода и, в частности, с использованием обратимых топливных элементов (ОТЭ) с твердым полимерным электролитом, обеспечивающих суммарный коэффициент преобразования энергии до 40%, с металлгидридной или баллонной системой хранения водорода, обеспечивающей длительность хранения запасенной энергии до нескольких лет (Рис.1).

Одним из основных отличий настоящей разработки является использование ОТЭ, объединяющего в одной конструкции функции генерирования и утилизации водорода, что позволяет существенно снизить массогабаритные характеристики системы и ее стоимость. При этом суммарный КПД преобразования энергии уменьшится не более, чем на 5 % по сравнению с системой, состоящей из двух отдельных устройств.



Рис.1. Система обеспечения электроэнергией на основе ОТЭ.

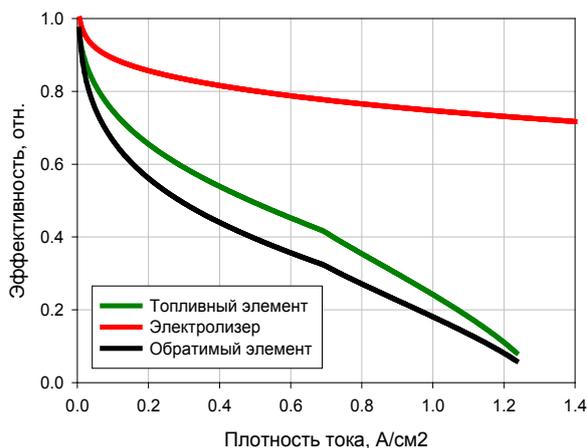


Рис.2. Зависимость эффективности ОТЭ от плотности тока:

- в режиме топливного элемента;
- в режиме электролизера;
- результирующая.

Для успешного выполнения проекта следует решить ряд задач, среди которых оптимизация композиционного состава бифункциональных электрокатализаторов и каталитических слоев, соотношения их составляющих, плотности нанесения катализатора на газодиффузионные электроды и/или мембрану, режимов увлажнения, оптимизация алгоритмов работы ОТЭ.

Разработана физико-химическая модель ОТЭ, которая, в частности, использована для оптимизации структуры и состава каталитических слоев ОТЭ (Рис.2). При плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ получено:

- в режиме топливного элемента напряжение $U_{ТЭ} = 0,59 \text{ В}$, эффективность $\eta_{ТЭ} = 0,49$;
- в режиме электролизера напряжение $U_{ЭЛ} = 1,79 \text{ В}$, эффективность $\eta_{ЭЛ} = 0,80$;
- результирующая эффективность $\eta_{ОТЭ} = 0,40$.

Работа выполняется при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171).

Литература

[1] Т.Л. Кулова, И.И. Николаев, В.Н. Фатеев, А.Ш. Алиев «Современные системы аккумулирования энергии» // Chemical problems (Kimya problemelery) (16) 1 (2018) 9.

- [2] Mukrimin Sevket Guney, Yalcin Tepe “Classification and assessment of energy storage systems” // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017) 1187–1197.
- [3] S.A. Grigor’ev, A.S. Grigor’ev, N.V. Kuleshov, V.N. Fateev, and V.N. Kuleshov, *Thermal Engineering* 62 (2015) 81.
- [4] S.-D. Yim, G.-G. Park, Y.-J. Sohn, W.-Y. Lee, Y.-G. Yoon, T.-H. Yang, S. Um, S.-P. Yu, C.-S. Kim “Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC” // *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1345 – 1350.

Смешанная ионно-электронная проводимость флюоритоподобных
 $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ в восстановительных условиях

А.И. Иванов, С.И. Бредихин, В.В. Хартон

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Mixed Ionic-Electronic Conductivity in Fluorite-Type $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ under
Reducing Conditions

A.I. Ivanov, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton

*Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow Distr.,
Academician Osipyay Str., 2*

e-mail: aliv@issp.ac.ru

Твердые растворы на основе $(\text{Ce,Ln})\text{O}_{2-\delta}$, где Ln-катион редкоземельного металла, с флюоритоподобной структурой обладают высокой ионной или смешанной ионно-электронной проводимостью, термодинамической стабильностью в широком интервале парциальных давлений кислорода, а также умеренным термическим и химическим расширением. Данные свойства позволяют рассматривать материалы в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), катализаторов окисления и кислородных сенсоров. Было показано, что твердые растворы $(\text{Ce,Ln,Pr})\text{O}_{2-\delta}$ обладают потенциалом для применения в качестве электрохимически активных защитных подслоев и компонентов электродов ТОТЭ [1]. Наличие катионов празеодима обеспечивает электронный транспорт в катодных (окислительных) условиях ТОТЭ, а также увеличивает каталитическую активность в реакциях с участием молекулярного кислорода. С другой стороны, частичное замещение церия лантаном обеспечивает высокую химическую стабильность. Настоящая работа посвящена анализу транспортных свойств этих материалов в восстановительных условиях.

Флюоритоподобные твердые растворы $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.29-0.40$, $y=0-0.14$) были синтезированы с использованием глицин-нитратного метода и аттестованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микрозондового рентгено-флюоресцентного анализа. Стандартным четырехзондовым методом измерена удельная электропроводность в интервале парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$) от 10^{-20} до 0.5 атм при 973-1223 К. Показано, что твердые растворы $(\text{Ce,Ln})\text{O}_{2-\delta}$ в окислительной области являются анионными проводниками с числами ионного переноса свыше 0.99 во всем температурном интервале. Снижение парциального давления кислорода приводит к росту электронной проводимости n -типа. Разработана дефектная модель, адекватно описывающая изменения удельной электропроводности в этих условиях. С помощью регрессионного анализа изотерм проводимости в восстановительной области, при $p(\text{O}_2)=10^{-20}-10^{-8}$ атм, оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны парциальные ионная и электронная n -типа проводимости, числа ионного переноса и концентрации точечных дефектов. Установлено, что увеличение степени допирования приводит к уменьшению концентрации электронов, локализованных на катионах Ce^{3+} , и, соответственно, проводимости n -типа.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 17-79-30071).

Литература

[1] А.И. Иванов, А.А. Загитова, С.И. Бредихин, В.В. Хартон “Синтез и смешанная проводимость $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ для каталитически активных защитных подслоев”, *Альтернативная энергетика и экология*, т.160, №20, 15-25, (2014)

Расчет температуры в потоке сжимаемой среды в круглой трубе

Казиджанова Н. М.

Филиал Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова в г. Душанбе, 734003, г. Душанбе, ул. Бохтар, 35/1

Calculation of the temperature in a flow of a compressible medium in a circular tube

Kazidzhanova N. M.

Branch of Lomonosov Moscow State University in Dushanbe, 734003, Bokhtar str.35/1, Dushanbe, Tajikistan

e-mail: aridon31@mail.ru

В докладе приводится приближенное аналитическое решение задачи об определении температуры движущейся среды с учетом теплового эффекта, связанного с сжимаемостью среды и трением. Данное решение может быть применено при моделировании тепловыделения в батареях топливных элементов. Метод основан на совместном применении интегрального преобразования Лапласа и метода Бубнова-Галеркина к преобразованному уравнению. Этот подход может быть использован и при решении задач нестационарной теплопроводности в тепловыделяющих элементах, имеющих форму длинного цилиндрического стержня с круговым сечением.

Уравнение переноса энергии при пуазейлевом распределении скорости в круглой трубе с внутренними источниками теплоты, вызванными трением и сжимаемостью, приводится к виду [1]:

$$(1 - \rho^2) \frac{\partial \tau}{\partial X} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \tau}{\partial \rho} \right) + 4((1 + \varepsilon)\rho^2 - \varepsilon), \quad (1)$$

где $X = \frac{4\lambda\mu x}{c\gamma R^4(p/l)} = \frac{1}{Pe} \frac{x}{R}$; $Pe = \frac{w_0 d}{a}$; $d = 2R$; τ – относительная температура:

$$\tau = \frac{16\mu\lambda T}{(p/l)^2 R^4} = 2\pi(Gr)^{-1} \left(\frac{c\gamma}{p} T \right); \quad (2)$$

$\varepsilon = \beta T = const$; β – коэффициент теплового расширения: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ при постоянном давлении. Внесем $\frac{p}{l} = \frac{8\mu w_0}{R^2}$ в соотношение (2), тогда

$$\tau = \frac{16\mu\lambda T}{64\mu^2 w_0^2} = \frac{T(\rho, X)}{4w_0^2 \mu / \gamma} = \Theta(\rho, X) \quad (3)$$

Используем метод совместного применения интегральных преобразований и ортогональной проекции невязки, изложенный в [2].

Определим температуру $\Theta(\rho, X)$ как решение уравнения (1) при краевых условиях первого рода и для преобразования Лапласа $\bar{\Theta}(\rho, s)$ получим решение промежуточной граничной задачи

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{d\bar{\Theta}}{d\rho} \right) - (1 - \rho^2) \rho [s\bar{\Theta}(\rho, s) - \bar{\Theta}_0] + \frac{4}{s} [(1 + \varepsilon)\rho^2 - \varepsilon] \rho = 0; \quad (4)$$

$$[\bar{\Theta}(\rho, s)]_{\rho=1} = \bar{\varphi}(s), \left(\frac{d\bar{\Theta}}{d\rho} \right)_{\rho=0} = 0. \quad (5)$$

Приближенное решение уравнения (1), удовлетворяющее точно условиям (5), ищется в семействе

$$\bar{\Theta}_n(\rho, s) = \bar{\varphi}(s) + \frac{1}{4s} [(1 + \varepsilon)(1 - \rho^4) - 4\varepsilon(1 - \rho^2)] + \sum_{k=1}^n \bar{a}_k(s) (3 - 4\rho^2 + \rho^4) \rho^{2(k-1)} \quad (6)$$

Для этого выражения определяющая система третьего порядка запишется так:

$$\begin{cases} \left(\frac{22}{3} + \frac{59}{60} s \right) \bar{a}_1(s) + \left(\frac{26}{15} + \frac{5}{28} s \right) \bar{a}_2(s) + \left(\frac{2}{3} + \frac{31}{560} s \right) \bar{a}_3(s) = \bar{D}_1(s); \\ \left(\frac{26}{15} + \frac{5}{28} s \right) \bar{a}_1(s) + \left(\frac{9}{5} + \frac{31}{560} s \right) \bar{a}_2(s) + \left(\frac{122}{105} + \frac{113}{5040} s \right) \bar{a}_3(s) = \bar{D}_2(s); \\ \left(\frac{2}{3} + \frac{31}{560} s \right) \bar{a}_1(s) + \left(\frac{122}{105} + \frac{113}{5040} s \right) \bar{a}_2(s) + \left(\frac{34}{35} + \frac{3}{280} s \right) \bar{a}_3(s) = \bar{D}_3(s) \end{cases} \quad (7)$$

где $\bar{D}_k(s) = \int_0^1 \bar{\Phi}(\rho, s) (3 - 4\rho^2 + \rho^4) \rho^{2(k-1)} \rho d\rho;$

$$\bar{\Phi}(\rho, s) = -\frac{1}{4} (1 - \rho^2) [(1 + \varepsilon)(1 - \rho^4) (-4\varepsilon(1 - \rho^2))] [s\bar{\varphi}(s) - \bar{\Theta}_0].$$

Эта система позволяет исследовать температуру в трех последовательных приближениях в условиях различных температурных граничных условий на поверхности трубы с учетом сжимаемости и теплоты трения.

Решим задачу для случая $\varphi(X) = \bar{\Theta}_0$, когда изменение температуры обусловлено только диссипацией энергии и сжимаемостью. Элементы матрицы нагружения $\|\bar{D}(s)\|$ равны $D_1 = -\frac{5}{48} (1 + \varepsilon) + \frac{7}{20} \varepsilon;$

$$D_2 = -\frac{37}{1680} (1 + \varepsilon) + \frac{1}{15} \varepsilon;$$

$$D_3 = -\frac{17}{2240} (1 + \varepsilon) + \frac{3}{140} \varepsilon. \text{ Из подсистемы первого порядка находим}$$

$$\bar{a}_1(s) = \frac{-0,1059 + 0,25\varepsilon}{s + 7,4576} \quad (8)$$

Тогда решением (6) в области оригиналов первого приближения будет:

$$\bar{\Theta}_1(\rho, X) - \bar{\Theta}_0 = \frac{T_1(\rho, X) - T_0}{\mu w_0^2 / \lambda} \frac{1}{4} [(1 + \varepsilon)(1 - \rho^4) - 4\varepsilon(1 - \rho^2)] + (-0,1059 + 0,25\varepsilon) (3 - 4\rho^2 + \rho^4) \exp(-7,4576X). \quad (9)$$

Решение во втором и последующих приближениях приводится к виду

$$\bar{\Theta}_n(\rho, X) = \frac{T_n(\rho, X) - T_0}{\mu w_0^2 / l} \frac{1}{4} [(1 + \varepsilon)(1 - \rho^4) - 4\varepsilon(1 - \rho^2)] + \sum_{i=1}^n \psi_i^{(n)}(\rho) \exp(-s_i^{(n)} X), \quad (10)$$

В уравнении (1) положим $(1 - \rho^2) \frac{\partial \tau}{\partial X} = 0$, тогда решением полученного уравнения при постоянных граничных условиях ($\bar{\Theta}_0 = \tau_0$) будет

$$\Theta(\rho) = \tau(\rho) = \Theta_0 + \frac{1}{4}[(1 + \varepsilon)(1 - \rho^4) - 4\varepsilon(1 - \rho^2)]. \quad (11)$$

Следовательно, за участком тепловой стабилизации $X \geq L$, где $\exp(-s_i^{(n)}L) \approx 0$, решения (9), (10) совпадают с предельным точным решением (11).

Вычисление собственного значения первого спектра разложения дало $s_1^{(1)} = 7,4576$; $s_1^{(2)} = 7,3256$; $s_1^{(3)} = 7,3148$, а точное значение равно $s_1 = 7,3136$. Следовательно, в третьем приближении превышение составляет всего 0,016%. Показатель степени второй экспоненциальной функции $\exp(-46,102X)$ в решении (10) при $n = 3$ превышает точное значение $s_2 = 44,610$ на 3%. Из этих сравнений следует, что экспоненциальная стабилизация температуры вдоль потока среды, рассчитанная по формуле (10) при $n = 2; 3$, будет практически совпадать с кривой стабилизации температуры в точном решении. Если учесть, что $s_1^{(1)} = 7,4576$ превышает точное значение всего на 1,9%, то длина участка тепловой стабилизации, найденная по решению (9), будет мало отличаться от действительной.

Анализ решения (10) показывает, что для $X = \frac{1}{Pe} \frac{X}{R} \geq 0,05$ (здесь $Pe = \frac{2Rw_0}{a}$) полученные результаты во втором и третьем приближениях практически совпадают, и в третьем приближении результаты расчета температуры хорошо согласуются с точным решением на участке трубы $X \geq 0,006$.

Литература

- [1] Вронский С. Распределение температуры в жидкостях при ламинарном течении в условиях больших значений касательных напряжений//ИФЖ.1967.Т.12, №3. С.296-308.
 [2] Цой П.В. Методы расчета задач тепло- и массопереноса. М.: Энергоатомиздат,1984. 414с.

Синтез, структура и физико-химические свойства $La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$

А.В.Ким, О.С.Каймиева, Е.С.Буянова

УрФУ, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Synthesis, structure and physicochemical properties of $La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$

A.V.Kim, O.S.Kaymieva, E.S.Buyanova

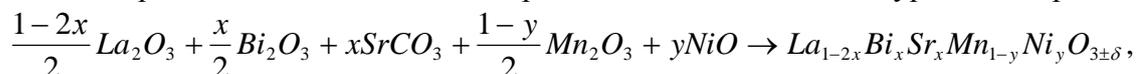
*Institute of Natural Science and Mathematics, Ural Federal University, 620002,
Sverdlovsk region, Yekaterinburg, 19 Mira street*

e-mail: kim-angelina_95@mail.ru

В качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов перспективными являются перовскитоподобные соединения на основе манганита лантана $LaMnO_3$, имеющие смешанный электронно-ионный тип проводимости. Введение подходящих элементов может улучшить характеристики материалов по электропроводности и химической стабильности.

Данная работа посвящена исследованию синтеза, структуры, электропроводности и магнитных свойств соединений состава $La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$ ($x=0.15, 0.25, y=0.0-0.4$). Ионы Bi^{3+} и Sr^{2+} были выбраны в качестве допанта на позицию лантана, ионы Ni^{2+} – на позицию марганца.

Для твердофазного синтеза образцов были использованы следующие исходные соединения: La_2O_3 , Bi_2O_3 , $SrCO_3$, Mn_2O_3 , NiO (квалификации х.ч. и выше). Смеси оксидов и карбонатов взяты в стехиометрическом соотношении по уравнению реакции:



где $x=0.15, 0.25$; $y=0.0-0.4$.

Исследуемые соединения были получены методом твердофазного синтеза. Смеси исходных веществ тщательно перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Затем подвергали отжигу в интервале температур $600-1200^\circ C$ с промежуточными перетираниями после каждого отжига. Время выдерживания на каждой стадии составило 8 часов. В интервале температур $1000-1200^\circ C$ синтез проводили в виде спрессованных брикетов.

В случае получения образцов цитратно-нитратным методом взятые навески растворяли по отдельности в деионизованной воде при нагревании с добавлением небольшого количества азотной кислоты HNO_3 . Оксид Mn_2O_3 растворяли с добавлением щавелевой кислоты. Полученные таким образом растворы количественно переносили в общую керамическую чашку. После чего добавляли раствор лимонной кислоты в соотношении 1:2 (число металлических атомов манганита лантана : лимонная кислота). Данную смесь выпаривали на плите досуха, после чего сухой остаток самовоспламенялся. Продуктом сгорания являлся черный порошок, который прокаливали в печи при температуре $600^\circ C$. Полученный прекурсор повторно отжигали для получения конечного продукта при $1000-1050^\circ C$ в течение 8 часов.

Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа. Для РФА был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Россия). Рентгенограммы снимали в интервале углов $2\theta=5-72^\circ$ со скоростью 2 градуса в минуту. Идентификация фаз проведена с использованием картотеки PDF4 ICDD и Match-DEMO. Нахождение параметров элементарных ячеек проводили с использованием программ «FPeak» и «Celref».

На основании результатов РФА определено, что твердые растворы имеют ограниченную область гомогенности ($x=0.15$, $y=0.0-0.2$; $x=0.25$, $y=0.0-0.1$). Структура полученных соединений на основе манганита лантана $\text{La}_{0.93}\text{MnO}_3$ является ромбоэдрической (пр. гр. $R-3c$). При большем содержании ионов никеля образуются дополнительные фазы на основе оксида никеля NiO и оксида висмута, стабилизированного стронцием, $\text{Bi}_{1.72}\text{Sr}_{0.53}\text{O}_3$.

Рассчитаны кристаллографические параметры элементарной ячейки для однофазных соединений. Выявлено, что с увеличением концентрации ионов никеля параметры элементарной ячейки уменьшаются, при этом образцы более склонны к агломерации частиц с меньшим размером.

Определение размеров частиц полученных порошков проводили методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Средний размер частиц, синтезированных твердофазным методом, для всех образцов находится в диапазоне от 1 до 20 мкм.

Для определения пористости спеченной керамики методом гидростатического взвешивания порошкообразные образцы, синтезированные твердофазным методом, были спрессованы в брикеты и спечены при 1200°C в течение 8 часов. Определенные значения пористости находятся в интервале 7-20%, что является хорошим показателем для электродных материалов.

С помощью метода окислительно-восстановительного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования была определена кислородная нестехиометрия некоторых однофазных образцов. Навески массой около 0.1 г растворяли в соляной кислоте (1:2) в присутствии избытка соли Мора. Затем избыток соли Мора титровали 0.1 н раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Определение кислородной нестехиометрии сложных оксидов проводили с помощью автоматического потенциометрического титратора АТП-02 «АКВИЛОН» (хлорид-серебряный электрод сравнения, платиновый индикаторный электрод). Управление титратором осуществляется с помощью программного комплекса «Titrate-5.0». С учетом индекса кислородной нестехиометрии δ состав образцов можно выразить следующим образом $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.45}$, $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.25}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.39}$, $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3.31}$.

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6390LA (Jeol; Япония). Для проведения анализа образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. С помощью растровой электронной микроскопии была исследована морфология поверхности и скола спеченного образца $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, синтезированного твердофазным и растворным методами (рис. 1), и определено, что образец является гомогенным, с зернами различных форм и размеров.

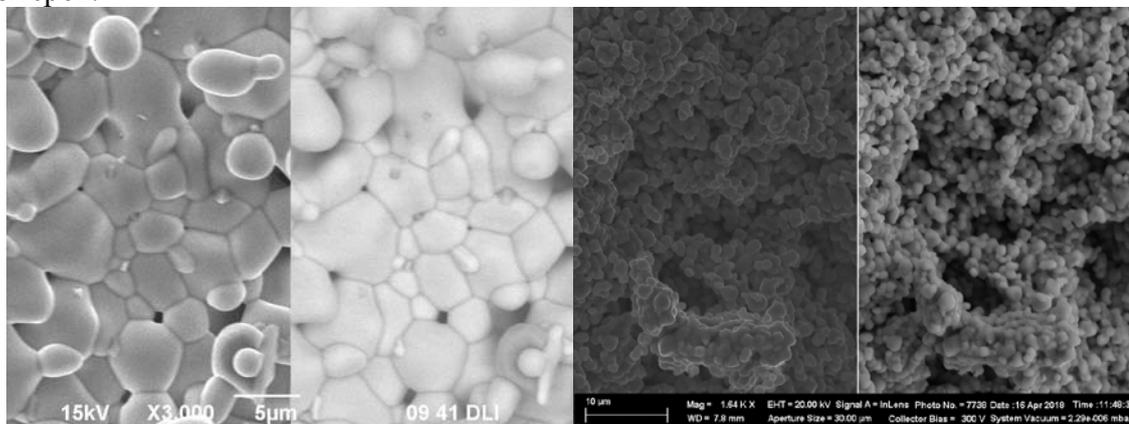


Рис. 1 – Изображения скола образца состава $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$, синтезированного твердофазным методом (слева) и растворным методом (справа), полученные во вторичных и в отраженных электронах

Для установления химического состава образца проведен локальный энергодисперсионный анализ поверхности и скола. Были выбраны точки и сняты их рентгеновские линейчатые спектры, по которым рассчитано соотношение металлических элементов на поверхности образца, равное $La : Bi : Sr : Mn : Ni = 39.75 : 3.80 : 5.19 : 46.02 : 5.00$, и на сколе образца, равное $La : Bi : Sr : Mn : Ni = 39.22 : 4.53 : 5.18 : 45.77 : 5.31$. Рассчитанные формулы исследуемого соединения близки к теоретической в пределах погрешности измерений (2 %) с незначительным уменьшением концентрации висмута и стронция в образце:

- на поверхности: $La_{0.79}Bi_{0.08}Sr_{0.10}Mn_{0.92}Ni_{0.10}O_3$ (твердофазный синтез), $La_{0.85}Bi_{0.08}Sr_{0.12}Mn_{0.84}Ni_{0.11}O_3$ (растворный синтез);
- на сколе: $La_{0.78}Bi_{0.09}Sr_{0.10}Mn_{0.92}Ni_{0.11}O_3$ (твердофазный синтез), $La_{0.75}Bi_{0.10}Sr_{0.18}Mn_{0.85}Ni_{0.10}O_3$ (растворный синтез).

Исследование электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода проводили в ячейке с платиновыми электродами на переменном токе с модулем для установки давления и температуры Zirconia M.

Порошкообразный образец прессовали в брикет и спекали при конечной температуре синтеза (1200°C). После этого таблетку платинировали и помещали в ячейку. Для измерения ячейку с образцом разогревали до 900°C . После того, как давление установилось в состоянии равновесия, производили измерение на воздухе. В дальнейшем устанавливали значения $\log(p_{O_2})$ в интервале от -0.5 до -7 с шагом 0.5. Далее определяли значения сопротивления, с помощью которых строили зависимость электропроводности от парциального давления кислорода (рис 2).

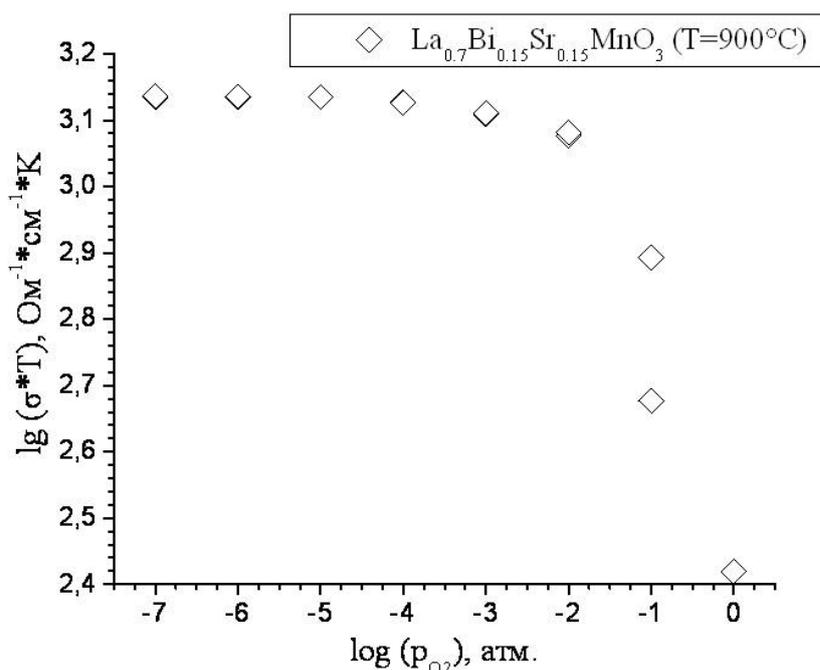


Рис. 2 – Зависимость электропроводности $La_{0.7}Bi_{0.15}Sr_{0.15}MnO_3$ от парциального давления кислорода при $T = 900^\circ\text{C}$

Таким образом, в результате проведенной работы была показана возможность формирования твердых растворов $La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}Ni_yO_{3\pm\delta}$ с составами, соответствующими заданным формульным значениям, изучена структура и определены физико-химические свойства.

Моделирование процессов тепломассообмена при работе батареи ТПТЭ с прямой подачей воздуха

Нефедкин С. И., Климова М.А., Глазов В.С.

НИУ “Московский энергетический институт”, г. Москва, Красноказарменная ул., 17.

Modeling of heat-mass exchange of processes at the operation of the battery PEM FC with direct air supply

*National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 17,
Krasnokazarmennaya st., 111250 Moscow, Russia*

Nefedkin S.I., Klimova M.A., Glazov V.S.

e-mail: klimovam_a@mail.ru

Водород-воздушные топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТПТЭ) с открытым катодом являются перспективными энергоустановками малой мощности (до 5 кВт) для целого ряда применений, включая энергоснабжение объектов распределенной энергетики. В таких энергоустановках можно обойтись без использования контура внешнего охлаждения, что делает конструкцию более простой. Примерно 50% энергии, вырабатываемой топливным элементом в номинальном режиме, переходит в теплоту. Охлаждение батареи топливных элементов (СТЕКа) производится за счет прокачки воздуха (значительно больше стехиометрически необходимого) через гофрированные биполярные пластины, соединяющие отдельные топливные элементы. Известно, что воздух не является эффективным теплоносителем. Коэффициент теплоотдачи от стенки биполярной пластины к воздуху растет линейно с его скоростью, но остается примерно на 2 порядка ниже, чем при использовании водяного охлаждения. Поэтому источники питания (ТПТЭ) без внешнего жидкостного контура охлаждения, как правило, имеют мощность до 5 кВт. Кроме того, равномерная работа отдельных участков топливного элемента возможна только при их эффективном охлаждении за счет правильной организации движения воздуха в каналах биполярной пластины. В связи с этим важной задачей является моделирование массообменных процессов при работе топливного элемента с открытым катодом.

На первом этапе моделирования был выделен единичный конструктивный элемент (ЕКЭ) «гофра - МЭБ - анодная пластина» СТЕКа водород-воздушного топливного элемента с открытым катодом и закрытым анодом, который характеризует основные электрохимические и тепломассообменные процессы. С использованием программного комплекса PHOENICS путем моделирования определено распределение температурных полей в характерных точках ЕКЭ при различных значениях входящих параметров воздуха. Также учитывалась теплота фазовых переходов при увлажнении воздуха, контактирующего с тыльной стороной ГДС катода. Для выбранной геометрии гофры определено распределение температур в различных точках ЕКЭ, также температурные поля и линейные скорости воздуха при его движении вдоль канала. Полученные данные в результате моделирования были верифицированы с данными испытаний в реальном СТЕКе ТПТЭ мощностью 500 Вт. Сравнение результатов измерений температуры на входе и выходе из батареи ТЭ показало удовлетворительную сходимость с результатами моделирования. Подтверждение корректности модели на одном материале биполярной пластины и ее геометрии позволило перейти к моделированию процессов с различной геометрией гофры, а также другими параметрами охлаждающего воздуха.

Результаты моделирования позволили определить границы использования и условия работы СТЕКа с прямой подачей воздуха для различных применений.

Смешанная ионно-электронная проводимость перовскитоподобных
твердых растворов $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$ и $BaTi_{0.5}Fe_{1-z}Ce_zO_{3-\delta}$

В.А. Колотыгин¹, А.П. Вискуп², Е.В. Пивак³, В.В. Хартон¹

¹ ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

² НИИ ФХР БГУ, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14

³ Факультет материалов и инжиниринга керамики, Университет Авейро, 3810-193
Португалия

Mixed ionic-electronic conductivity of perovskite-like $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$ and
 $BaTi_{0.5}Fe_{1-z}Ce_zO_{3-\delta}$

V.A. Kolotygin¹, A.P. Viskup², Ye.V. Pivak³, V.V. Kharton¹

¹ Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow Distr., 2 Academician
Osipyay Str.

² Institute for Physical Chemical Problems BSU, 220006, Belarus, 14 Leningradskaya Str.

³ Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193,
Portuga

l

e-mail: kolotygin@issp.ac.ru

Твердые растворы на основе ферритов с перовскитоподобной структурой обладают относительно высокой электронной и ионной проводимостью, стабильностью в умеренно восстановительных атмосферах, а также значимой каталитической активностью в реакциях окисления топливных газов и восстановления кислорода. Данные свойства позволяют рассматривать ферритные материалы в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и мембран для парциального окисления метана. Чтобы обеспечить адекватное функционирование электродов и мембран, необходимо увеличить термодинамическую и термомеханическую устойчивость материалов в широком диапазоне химических потенциалов кислорода. Одним из способов стабилизации ферритов является частичное замещение железа более стабильными катионами, такими как Ti^{4+} или Ce^{4+} . С другой стороны, введение умеренного количества ионов Ba^{2+} в решетку кубического перовскита позволяет избежать упорядочения кислородных вакансий.

Настоящая работа посвящена исследованию пределов образования твердых растворов, структуры, кислород-ионного переноса, электронной проводимости и термического расширения в системах $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$ ($x = 0-0.5$; $y = 0.2-0.5$) и $BaTi_{0.5}Fe_{1-z}Ce_zO_{3-\delta}$ ($z = 0-0.3$). Синтез материалов был осуществлен по стандартной керамической технологии. Газоплотная керамика была спечена при атмосферном давлении кислорода и исследована с помощью рентгенографического анализа, сканирующей электронной микроскопии и дилатометрии. Для анализа транспортных свойств были использованы измерения удельной электропроводности и кислород-ионной проницаемости.

Установлено, что составы $Ba_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$, содержащие до 50% Ba^{2+} в А-подрешетке, характеризуются кубической перовскитной структурой, обеспечивающей сравнительно высокий уровень электронного и ионного переноса. При большем содержании бария происходит образование фаз с гексагональной структурой. Несмотря на то, что замещение ионов железа церием также способствует стабилизации кубической решетки, более высокая энергия связи церий-кислород ухудшает ионную

проводимость. Для перовскитов с кубической решеткой значения коэффициента термического расширения (КТР) увеличиваются при введении бария, в то время как фазы с гексагональной структурой обладают более низкими величинами КТР. Тенденции, наблюдаемые для ионной проводимости изучаемых составов, коррелируют с изменениями фазового состава и термического расширения.

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку (проект 17-79-30071).

Компьютерное моделирование катодного материала $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$

М.З. Галин¹, А.К. Иванов-Шиц², Г.Н. Мазо³

¹*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

²*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

³*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва*

Molecular dynamics calculations of oxygen diffusion in $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$

M.Z. Galin¹, A.K. Ivanov-Schitz², G.N. Mazo³

Institute for Problems of Chemical Physics RAS, Russia

²Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Russia

³Chemistry Department, Moscow State University, Russia

e-mail: galin.marat@gmail.com

Сложные оксиды $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Y}$) активно изучаются как перспективные катодные материалы для топливных элементов. Нами была изучена возможность моделирования двойного перовскита $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ методом молекулярной динамики. Расчетный бокс имел размеры $12 \times 12 \times 6$ элементарных ячеек вдоль кристаллографических направлений a , b и c соответственно и включал 8208 атомов, причем вакансии случайным образом были распределены в слое Pr-O. МД-расчеты (пакет DL_POLY 4) проводили при 573 К и в интервале температур 873-1373 К с шагом 100К.

Наши расчеты показывают, что термическое расширение исследуемого материала практически изотропно вдоль разных направлений элементарной ячейки. Наиболее подвижными являются ионы кислорода, находящиеся в позициях O1, т.е. расположенные в слоях Pr-O, в то время как ионы кислорода, занимающие позиции O2 в слоях Ba(Sr)-O, практически не участвуют в трансляционном движении. Такие результаты вполне ожидаемы, поскольку именно в слоях Pr-O находится максимальное число вакансий.

Температурные зависимости рассчитанных коэффициентов диффузии «обобщенного» кислорода представлены на рис. 1. Здесь же для сравнения показаны литературные данные для D_{O} [1].

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-03-00650.

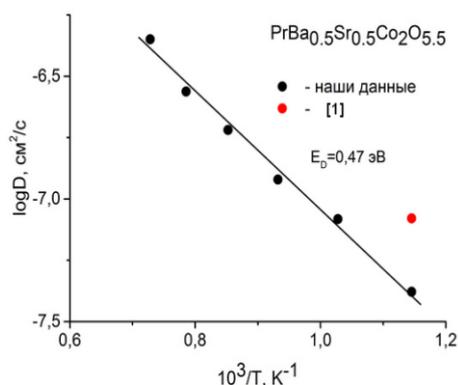


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода для $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5.5}$

[1]. U.Anjum, S.Vashishtha, M.Agarwal, P.Tiwari, N.Sinha, A.Agrawal, S. Basu, M. Ali Haider “Oxygen anion diffusion in double perovskite $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Nd}$) electrodes”, *Int.J. Hydrogen Energy*, vol.41, 7631-7640, (2016).

Новые некристаллизующиеся алюмосиликатные стеклогерметики для высокотемпературных электрохимических устройств

Д.А.Крайнова^{1,2}, Н.С. Саетова¹, А.А. Расковалов¹, А.В.Кузьмин^{1,2}

¹*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22*

²*Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*

New non-crystallized alumina-silica glass sealants for high temperature electrochemical devices

D.A.Krainova^{1,2}, N.S. Saetova¹, A.A. Raskovalov¹, A.V.Kuzmin^{1,2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
620137, Yekaterinburg, Russia, S.Kovalevskoi, 22*

²*Yeltsin Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia, Mira, 19*

e-mail: dashakraynova@yandex.ru

Технологии, основанные на использовании твердооксидных электролитов, имеют преимущества в отношении традиционных промышленных процессов. В частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются как перспективные источники электроэнергии, способные заменить малоэффективные тепловые электростанции, благодаря высокому КПД топливных элементов, экологической безопасности и низкому уровню шума. При создании таких установок неизбежно встаёт проблема разработки материалов для газоплотного соединения деталей из оксидной керамики между собой [1]. Существует ряд требований, которым должны соответствовать герметики для твердооксидных электрохимических устройств: низкая электропроводность; хорошая адгезия и механическая прочность; химическая и термическая совместимость с компонентами устройства.

Наиболее перспективными являются высокотемпературные стекла на основе алюмосиликатных систем. Стеклогерметики при повышенной температуре (600-900 °С) становятся вязкими, благодаря чему можно снизить напряжения между деталями склейки, варьировать конструкцию ячеек. Ещё одним преимуществом стекол является широкая область гомогенности, а значит и возможность варьировать состав в большом диапазоне концентраций. Меняя состав стеклогерметика можно добиться желаемого коэффициента температурного расширения (ТКЛР), что позволяет безопасно нагревать конструкцию до рабочей температуры. Несмотря на ряд преимуществ, серьёзной проблемой стеклогерметиков является их склонность к кристаллизации. В процессе кристаллизации появляются механические напряжения, связанные с разницей мольных

объёмов стекла и образующихся кристаллических фаз, материал стеклогерметика деградирует, из-за чего герметичность и целостность соединения могут нарушаться. Тем не менее, в настоящее время мало внимания уделяется разработке не склонных к кристаллизации герметиков для твердооксидных электрохимических устройств.

В настоящей работе проведены исследования стеклогерметиков системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ [2], допированных оксидами редкоземельных металлов (Sc_2O_3 , Y_2O_3), с целью повышения ТКЛР материала для коммутации трубчатых единичных элементов ТОТЭ на основе керамики YSZ. Методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии доказано, что данные материалы не кристаллизуются вплоть до температур склейки (рис.1,2). Проведена аттестация химического состава, микроструктуры склейки стекло/YSZ, выполнены dilatометрические измерения на исходных и прошедших дополнительную

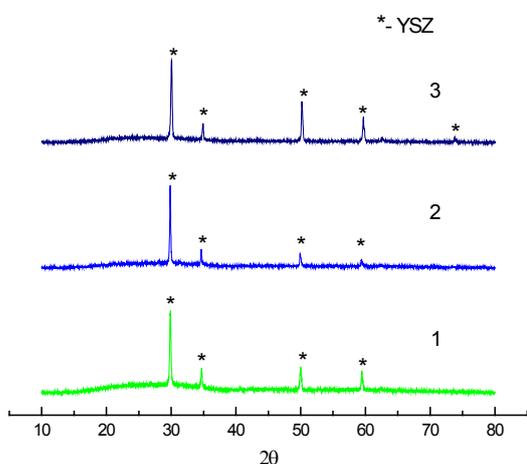


Рис. 1 – Рентгенограммы склейки стекло/YSZ после 950 °С

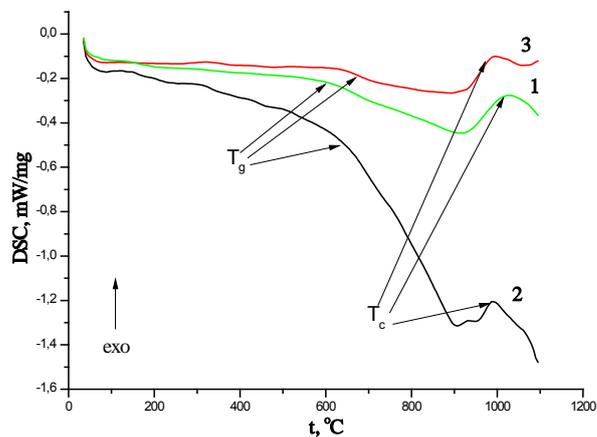


Рис.2 – Кривые ДСК стекол

термическую обработку (850-950 °С), образцах.

Полученные материалы обеспечивают газоплотную склейку элементов из керамики YSZ при температурах 940-950 °С с высокой степенью термической совместимости. Эти свойства в сочетании с низкой склонностью к кристаллизации данных материалов позволяют использовать их в качестве герметиков для электрохимических устройств на основе YSZ электролита.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта РФФИ и БРФФИ (грант РФФИ №17-58-04116, грант БРФФИ № X17PM-033). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

- [1] Dilshat U. Tulyaganov, Allu Amarnath Reddy “Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review.”, Journal of Power Sources, vol. 242, pp. 486-502 (2013).
- [2] S. QI, N.M. Porotnikova, M.V. Ananyev, A.V. Kuzmin, V.A. Eremin “High-temperature glassy-ceramic sealants $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-MgO}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ for solid oxide electrochemical devices.”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol.26, pp. 2916–2924 (2016).

Синтез и изучение физико-химических свойств композитной керамики на основе BIFEVOX

А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, Е.С. Буянова

УрФУ, 620002, Екатеринбург, Свердловской обл., пр.Мира, д.19

Synthesis and investigation of physico-chemical properties of BIFEVOX-based composite ceramics

A.A. Krylov, Yu.V. Emelyanova, M.V. Morozova, E.S. Buyanova

Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Mira Ave., 19

e-mail: alexey.krylov@urfu.ru

Перспективным направлением исследований твердых электролитных материалов, связанным с повышением величины ионного транспорта, является создание композитов на их основе. Твердые электролиты семейства BIMEVOX хорошо зарекомендовали себя как перспективные кислородно-ионные проводники в области средних температур и рассматриваются в качестве перспективного матричного соединения для создания композитных материалов. Композитные электролиты активно изучаются в качестве альтернативных материалов для использования в различных электрохимических устройствах, т.к. показано, что таким образом можно улучшить качество материала и избавиться от недостатков, присущих отдельным электролитам.

В работе были получены $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$ ($x = 0.25 - 0.35$, $\Delta x = 0.05$), а также композитные материалы на основе ванадата висмута: $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta} / nBi_2O_3$ ($x = 0.3$), $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta} / nFeO_x$, $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta} / Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-\delta}$ ($x = 0.25 - 0.35$, $\Delta x = 0.05$; $y = 0.01 - 0.06$, $\Delta y = 0.02$). Методом РФА проведена проверка возможных взаимодействий при отжиге брикетов композитов всех серий. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах образцов BIFEVOX могут быть хорошо описаны в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Твердые растворы $Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-\delta}$ имеют кубическую структуру с пр. гр. $Fm-3m$. Определены параметры элементарной ячейки соединений, построены зависимости от состава. Для изучения температурных интервалов существования присутствующих совместно фаз проведены высокотемпературные рентгенографические исследования. На всех рентгенограммах присутствуют линии компонентов композита при отсутствии каких-либо дополнительных рефлексов. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов использован метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис.1) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС).

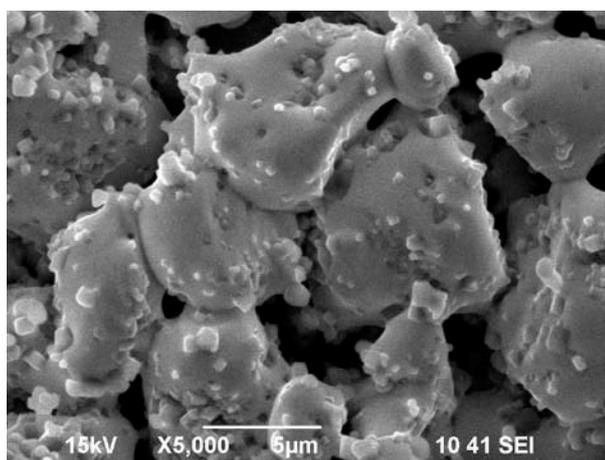


Рисунок 1 – Микрофотография образца $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta} / 10\% FeO_x$

Элементный состав твердых растворов, установленный двумя методами, хорошо согласуется между собой и совпадает с номинальной композицией, заложенной при синтезе. Результаты ИК-спектроскопии согласуются с полученными данными и подтверждают выводы об отсутствии взаимодействия наполнителей с матрицей *BIFEVOX* в композитах. Оценена термическая устойчивость исследуемых образцов, оценены КТР материалов и плотность спекания.

Электропроводность композитов на основе *BIFEVOX* исследована методом импедансной спектроскопии. Исследования проводились двухконтактным методом измерения в интервале температур 800-200°C в режиме нагревания-охлаждения. Зависимости общей проводимости от температуры для исследованных композитов имеют вид, который характерен для γ -модификации *BIFEVOX*.

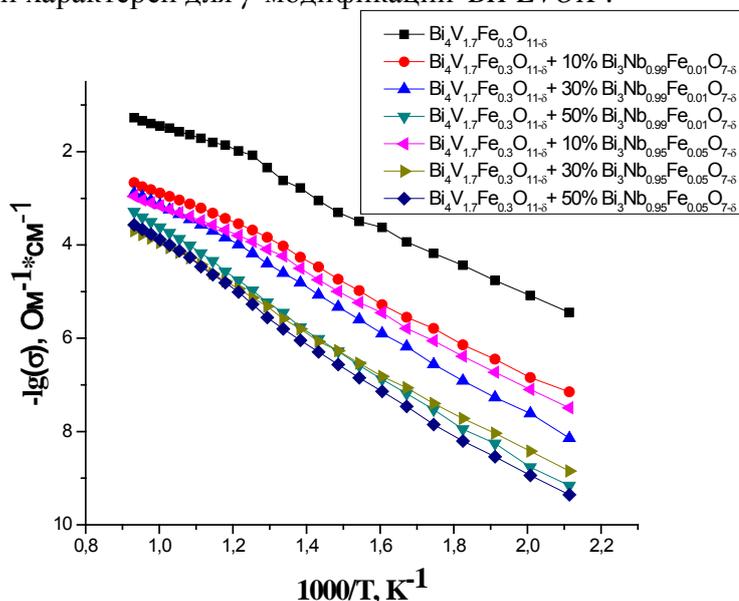


Рисунок 2 – Зависимость электропроводности композитных материалов состава $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta} / Bi_3Nb_{1-y}Fe_yO_{7-\delta}$ от температуры

Изменения характера зависимостей $\lg \sigma - 10^3 / T$ у композитов с различным содержанием и природой простого оксида не происходит, но наблюдается небольшой рост энергии активации проводимости. На концентрационных зависимостях проводимости с ростом концентрации композитной добавки наблюдается незначительное уменьшение электропроводности. Такая ситуация характерна для всех составов композитов.

Электронно-микроскопические исследования матричного соединения *BIFEVOX*, покрытого платиновой пастой, после проведения измерений электропроводности

показали, что образец не реагирует с платиновой пастой, покрывающей образец. Однако во время нагревания образца наблюдается диффузия платины вглубь образца. В качестве альтернативного материала электродов использован сложный оксид $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$. Для установления температурного интервала, где отсутствует химическое взаимодействие между ванадатом висмута и манганитом лантана, проведены последовательные отжиги смеси $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-d}$ и $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$. Установлено, что при температуре ниже 700°C взаимодействия компонентов смеси не происходит. Для измерений электропроводности в этом температурном интервале в качестве материала электрода использован композит состава $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-d}/La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$ (1:1). По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов, рассчитаны энергии активации. Сопротивление электрохимической ячейки с композитными электродами несколько выше, чем с платиновыми электродами, вероятно, из-за различных способов нанесения электродов и величины контактного сопротивления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №17-53-04098 и стипендии Президента (СП-3376.2016.1).

Изменение механических и транспортных характеристик твердых электролитов на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации Y_2O_3

**И.Е.Курицына¹, М.А.Борик², С.И.Бредихин¹, А В Кулебякин², Е.Е.Ломонова²,
Ф. О. Милович³, В.А.Мызина², Н.Ю.Табачкова³**

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 38, Россия*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, Россия*

Change of mechanical and transport characteristics of solid electrolytes based on ZrO_2 depending on the Y_2O_3 concentration

**I. E. Kuritsyna¹, M. A. Borik², S. I. Bredikhin¹, A. V. Kulebyakin², E. E. Lomonova²,
F. O. Milovich³, V. A. Myzina², N. Yu. Tabachkova³**

¹*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*

²*Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991 Moscow, Vavilova st. 38, Russia*

³*National University of Science and Technology (MISIS), 119049 Moscow, Leninsky pr. 4, Russia*

e-mail: koneva@issp.ac.ru

Твердые растворы на основе ZrO_2 - Y_2O_3 являются одним из основных материалов для мембран в твердооксидных топливных элементах. Целью данной работы было установление взаимосвязи между структурой, фазовым составом, механическими и электротранспортными свойствами в кристаллах твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида. Для исключения влияния границ зерен на электрофизические свойства материала, исследования были проведены на монокристаллах.

Кристаллы ZrO_2 - Y_2O_3 были выращены методом направленной кристаллизацией расплава в водоохлаждаемом медном тигле. Фазовый состав и структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Микротвердость и трещиностойкость кристаллов определяли методом микроиндентирования. Измерения электротранспортных свойств были проведены в температурном интервале 400-900°C с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI1260 в частотном интервале 1 Гц - 5 МГц.

Исследование фазового состава кристаллов показало, что в твердых растворах с концентраций Y_2O_3 от 2,5 до 5,0 мол.% присутствовали две тетрагональные фазы диоксида циркония t и t' с разной степенью тетрагональности и разной концентрацией Y_2O_3 . Наличие этих фаз обусловлено фазовым распадом высокотемпературного кубического твердого раствора на две метастабильные тетрагональные фазы. Количество растворенного оксида иттрия в t и t' фазе отличалось примерно в два раза для всех кристаллов с концентрацией Y_2O_3 от 2,5 до 5,0 мол.%. Больше количество оксида иттрия в t' фазе и соответственно большее количество кислородных вакансий приводит к тому, что t' фаза быстрее стабилизируется и не подвержена тетрагонально-моноклинному переходу. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси

Y_2O_3 от 2,5 до 5,0 мол.% увеличивалось количество обогащенной Y_2O_3 t' -фазы и уменьшалось количество обедненной Y_2O_3 t -фазы. В кристаллах 6 и 7 мол.% Y_2O_3 наблюдали смесь t' -фазы и фазы с кубической флюоритовой структурой. По данным рентгеновской дифрактометрии фазовый состав кристаллов, содержащих от 8 мол.% Y_2O_3 и выше, был кубическим.

Детальное исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что кристаллы, с концентрацией стабилизирующей примеси 2,5 – 5,0 мол.% Y_2O_3 , обладали развитой двойниковой структурой. Плоскостью двойникового является плоскость $\{110\}$. В кристаллах с концентрацией стабилизирующей примеси 2,5 – 3,2 мол.% Y_2O_3 наблюдали крупные двойники, которые в свою очередь состояли из более мелких двойников, т.е. каждый из двойников содержал внутри двойник следующего порядка. Морфология и взаимное расположение двойников в образцах 3,7– 5,0 моль. % Y_2O_3 отличалось от кристаллов с меньшими концентрациями Y_2O_3 , двойниковая структура была более однородной, а размеры двойников меньше. Такое изменение морфологии и дисперсности двойниковой структуры с увеличением концентрации стабилизирующей примеси позволяет предположить, что двойникование в кристаллах содержащих 3,7 – 5,0 мол. % Y_2O_3 идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с концентрацией стабилизирующей примеси от 2,5 – 3,2 мол. % Y_2O_3 , где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые в свою очередь тоже двойниваются. При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область, в соответствии с диаграммой состояния, идет при более низких температурах при увеличении концентрации Y_2O_3 , что и отражается на морфологии и размерах двойников. Исследование кристаллов с концентрацией 6 и 7 мол.% Y_2O_3 показало, что кристаллы представляют собой смесь мелкодисперсной двойниковой структуры, принадлежащей t' -фазе и совершенных, бездефектных областей второй фазы. В образцах составов 8 – 12 мол.% Y_2O_3 двойников не было, что характерно для однофазных кубических монокристаллов. Но на дифракционных картинах от кристаллов 8 и 10 мол.% Y_2O_3 , а также от локальных бездефектных включений в кристаллах 6 и 7 мол.% Y_2O_3 наблюдаются рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа 110 и 112 свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и соответственно нарушении симметрии характерной для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы 8 и 10 мол.% Y_2O_3 и бездефектные области в кристаллах 6 и 7 мол.% Y_2O_3 являются тетрагональными (t' -фаза), а не кубическими как это следует из данных рентгеновской дифрактометрии. В литературе эта фаза описана как имеющая степень тетрагональности $c/a=1$, но принадлежащая к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Дифракционные картины от кристаллов 12 и 15 мол.% Y_2O_3 соответствовали кубической флюоритовой структуре.

Исследование влияния концентрации Y_2O_3 на ионную проводимость кристаллов на основе ZrO_2 показало немонотонное изменение проводимости с увеличением концентрации стабилизирующего оксида. На графике зависимости проводимости от состава твердого раствора $ZrO_2 - Y_2O_3$ при 900°C есть два максимума для составов $ZrO_2 - 3,2$ мол.% Y_2O_3 и $ZrO_2 - 8-10$ мол.% Y_2O_3 . Дальнейшее увеличение концентрации Y_2O_3 (выше 10 мол.%) приводило к резкому падению проводимости.

В диапазоне концентраций от 2,5 до 5,0 мол.% Y_2O_3 происходит изменение фазового состава и морфологии двойниковой структуры, причем изменения в фазовом составе при увеличении концентрации Y_2O_3 происходят монотонно: увеличивается количество t' фазы и уменьшается количество t -фазы. А изменение морфологии двойниковой структуры имеет качественно аналогичную с изменением проводимости закономерность. При концентрации Y_2O_3 в кристаллах 2,5 – 3,2 мол.% – это крупные

двойники с иерархической структурой. В области 3,2 мол.% Y_2O_3 наблюдается первый небольшой максимум проводимости. Для кристаллов с содержанием 3,7 – 5,0 мол.% Y_2O_3 двойниковая структура становится более однородной и дисперсной, количество двойниковых границ растет. Размеры двойников в такой структуре существенно меньше, чем при меньших концентрациях Y_2O_3 и, кроме того, нет иерархии двойникования. При этом проводимость для твердых растворов с концентрацией 3,7 – 5,0 мол.% Y_2O_3 заметно падает. Процессы двойникования, обеспечивающие релаксацию напряжений при фазовом переходе кубической фазы в тетрагональную, не успевают произойти полностью путем многоступенчатого двойникования, как в случае составов 2,5 – 3,2 мол.% Y_2O_3 структура в твердых растворах 3,7 – 5 мол.% Y_2O_3 характеризуется большими напряжениями, которые отражаются и на изображениях просвечивающей электронной микроскопии и хорошо видны по уширению дифракционных линий. Возможно, что искажения, накапливающиеся в кристаллической решетке, могут приводить к образованию дефектных комплексов, включающих вакансию кислорода и его ближайшее кислородное и катионное окружение. Образование таких комплексов снижает подвижность кислородных вакансий и проводимость материала.

В кристаллах 6 – 7 мол.% Y_2O_3 появляются области "t-фазы, свободные от мелкодисперсной доменной структуры и проводимость растет. Кристаллы 8 – 10 мол.% Y_2O_3 представляют собой однофазные монокристаллы "t-фазы, свободные от двойников. Данные кристаллы обладают максимальной проводимостью в области исследуемых составов. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси от 10 до 12 мол.% Y_2O_3 наблюдается резкий спад проводимости и резкое увеличение энергии активации. При этом происходят и изменения в фазовом составе. Кристаллы, содержащие 10 мол.% Y_2O_3 , еще тетрагональные, а 12 мол.% Y_2O_3 – кубические. Мы полагаем, что резкое падение проводимости при увеличении концентрации от 10 до 12 мол.% Y_2O_3 связано с изменением симметрии расположения атомов кислорода в ячейке при переходе от тетрагональной фазы к кубической, а не с постепенным образованием ассоциаций вакансий. Ассоциация вакансий с образованием комплексов проявляется при дальнейшем увеличении концентрации Y_2O_3 . В однофазных кубических кристаллах 12 – 15 мол.% Y_2O_3 с увеличением концентрации вакансий увеличивается энергия активации, проводимость не растет, возможно, за счет образования вакансионных комплексов.

Измерение механических свойств показало, что микротвердость меняется незначительно для кристаллов разного состава. Но обнаружено заметное уменьшение величины трещиностойкости с ростом концентрации легирующей примеси, что связано с уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы. Уменьшение количества t фазы, влияет на «трансформационное» упрочнение, когда продвигающаяся микротрещина индуцирует мартенситный t-m переход, который поглощает энергию напряжений, а также блокирует продвигающуюся микротрещину, в конечном итоге останавливая её. Повышенные механические свойства тетрагональных кристаллов ZrO_2 с концентрацией стабилизирующего оксида 2,5 – 3 мол.% Y_2O_3 связаны с содержанием в них большого количества тетрагональной фазы t, обеспечивающей трансформационный механизм упрочнения материала и более многоуровневым характером двойникования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-32-00533 мол_а.

Влияние углеродного покрытия и допирования фтором анодного материала для аккумуляторов в гибридных энергетических системах

А.А.Кузьмина¹, Т.Л.Кулова¹, И.А.Стенина²

¹*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., д.31, корп.4*

²*ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д.31*

Carbon coating and fluoride doping effects in anode materials for batteries in hybrid power systems

A.A.Kuz'mina¹, T.L.Kulova¹, I.A.Stenina²

¹*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 119071, Moscow, Leninskii pr. 31, b.4*

²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 119991, Moscow, Leninskii pr. 31*

e-mail: tkulova@mail.ru

Важнейшим компонентом гибридной энергетической системы (в том числе, системы на основе возобновляемых источников энергии) являются устройства хранения электроэнергии. В последнее время в качестве таких устройств используются батареи литий-ионных аккумуляторов, чьи характеристики во многом определяют характеристики гибридной системы в целом. Свойства литий-ионных аккумуляторов в значительной степени зависят от свойств электродных материалов.

В последние годы в качестве перспективного анодного материала литий-ионных аккумуляторов рассматривается титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Для получения материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с улучшенными электрохимическими свойствами используются различные методы и подходы, в частности, для повышения скорости переноса электронов в межзеренном пространстве наиболее эффективным представляется нанесение углеродных покрытий или введение высокопроводящих добавок.

В данной работе с помощью гидротермального метода получены наноматериалы с использованием поливинилиденфторида ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-5\text{F}$) или сахарозы ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-10\text{S}$) в качестве источника углерода. Показано, что при этом формируется равномерное высокопроводящее углеродное покрытие с высокой долей углерода в sp^2 -гибридизации. В случае использования поливинилиденфторида происходит также фторирование поверхности титаната лития. Увеличение электронной проводимости в межзеренном пространстве и частичное фторирование поверхности титаната лития приводят к улучшенным зарядно-разрядным характеристикам анодных материалов по сравнению с исходным титанатом лития. Разрядные емкости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-5\text{F}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-10\text{S}$ при токе 20 мА/г составляют 142,5, 154,3 и 170,4 мАч/г. Последняя величина близка к теоретическому значению (175 мАч/г). В расширенном до 0 В диапазоне потенциалов разрядная емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}-10\text{F}$ составляет 251,9 мАч/г, что близко к теоретическому значению (258 мАч/г) и значительно выше таковой у образцов с углеродным покрытием, полученным из сахарозы.

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

Температурная зависимость фазового состава в системе Ca-La(Bi)-Nb-Mo(W)-O

А.А.Левина¹, Н.О.Богдан¹, Е.С.Буянова¹, С.А.Петрова²

¹УрФУ, Институт естественных наук и математики, 620002, Екатеринбург,
Свердловская обл., ул. Мира, д.19

²Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловская обл., ул.
Амундсена, 101

Temperature dependence of phase composition in Ca-La(Bi)-Nb-Mo(W)-O system

A.A.Levina¹, N.O.Bogdan¹, E.S.Buyanova¹, S.A.Petrova²

¹UrFU, Institute of Natural Sciences and Mathematics, 620002, Yekaterinburg, Sverdlovsk
region, Mira, 19

²Institute of Metallurgy UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Amundsena, 101

e-mail: la34370@yandex.ru

В настоящее время актуальной задачей остается поиск новых материалов, которые могут быть использованы в качестве электродов и электролитов твердооксидных топливных элементов, кислородных датчиков и мембран электрохимических устройств. В современной технологии используются хорошо зарекомендовавшие себя материалы, такие как YSZ и ScZO (оксид циркония, стабилизированный иттрием или скандием), допированные системы на основе CeO₂ (SDC, GDC) и допированные перовскитоподобные галлаты лантана (LSGM). Такие материалы имеют высокосимметричную (обычно кубическую) структуру типа флюорита или перовскита, где ионная проводимость основана на перемещении кислородных вакансий [1-2].

Не так давно было продемонстрировано, что в структурах с более низкой симметрией может быть достигнута высокая кислородная или протонная проводимость, что связано с наличием кислородных вакансионных и междоузельных дефектов в материалах как с ионной, так и со смешанной проводимостью [3]. Примером таких материалов может служить ряд сложных оксидов, которые можно описать общей формулой ABO₄, где А – двух или трехзарядные катионы, В – катионы элементов V, VI групп Периодической системы. Данные соединения могут кристаллизоваться в структурных типах шеелита, повелита, фергусонита и других. Они обладают разнообразными свойствами, такими как кислородно-ионная проводимость, сегнетоэлектричество, каталитические и люминесцентные свойства. Однако существует не так много подробной информации о соединениях более сложного состава или твердых растворах на их основе, в том числе условиях и механизме синтеза однофазных соединений в подобных системах в зависимости от метода синтеза, сведений о составе и особенностях кристаллической структуры соединений в зависимости от термодинамических условий среды (Т, P_{O2}), типа и количества допанта.

В данной работе отражены результаты исследования процессов фазообразования в системах Ca-La-Nb-Mo-O, Ca-Bi-Nb-Mo-O, Ca-La-Nb-W-O и Ca-Bi-Nb-W-O с целью установления механизмов формирования, состава и особенностей строения ранее обнаруженных и новых сложных оксидов и твердых растворов на их основе, а также оценки состава и свойств промежуточных фаз.

Синтез образцов проводился по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовали следующие составы: CaCO_3 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 и WO_3 , взятые в равном количественном соотношении. Смеси обжигали при температуре 500 – 1000 °С с шагом в 100 градусов с промежуточными перетираниями. Состав продуктов на каждой стадии контролировали методом РФА, на основе которого проводили анализ зависимости фазового состава образцов от температуры синтеза.

В каждой системе преимущественно образуются соединения на основе сложных оксидов с общей формулой ABO_4 (LaNbO_4 , BiNbO_4 , CaMoO_4 , CaWO_4). В меньших количествах были обнаружены составы, химические формулы которых приведены в таблице 1.

В дальнейшем планируется выборочный синтез обнаруженных фаз и твердых растворов на их основе с целью уточнения областей существования и исследования электрохимических свойств.

Таблица 1. – Фазовый состав образцов при различных температурах

Т, °С	Фазовый состав систем			
	Ca-Bi-Nb-Mo-O	Ca-La-Nb-Mo-O	Ca-Bi-Nb-W-O	Ca-La-Nb-W-O
500	CaCO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	CaCO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Mo_4O_{11} , LaNbO_4 , $\text{La}_4\text{Mo}_2\text{O}_{11}$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, CaMoO_4	CaCO_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , Bi_2O_3 , CaNb_2O_6	CaCO_3 , WO_3 , La_2WO_6 , Nb_2O_5 , CaWO_4
600	CaCO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2MoO_6 , CaMoO_4	CaCO_3 , Nb_2O_5 , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, CaMoO_4	WO_3 , $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$, CaNb_2O_6 , CaWO_4	WO_3 , La_2WO_6 , La_3NbO_7 , CaWO_4
700	BiNbO_4 , Nb_2O_5 , Bi_2MoO_6 , CaMoO_4	CaO , Nb_2O_5 , $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, CaMoO_4 , La_2MoO_6	BiNbO_4 , CaNb_2O_6 , CaWO_4	La_2WO_6 , La_3NbO_7 , CaWO_4
800	BiNbO_4 , CaMoO_4	Nb_2O_5 , La_3NbO_7 , CaMoO_4 , La_2MoO_6	BiNbO_4 , CaWO_4	La_2WO_6 , La_3NbO_7 , CaWO_4
900	BiNbO_4 , CaMoO_4	CaNb_2O_6 , La_3NbO_7 , CaMoO_4 , La_2MoO_6	BiNbO_4 , CaWO_4	CaNb_2O_6 , La_3NbO_7 , CaWO_4 , $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$
1000	BiNbO_4 , CaMoO_4	CaNb_2O_6 , La_3NbO_7 , LaNbO_4 , CaMoO_4 , La_2MoO_6	BiNbO_4 , CaWO_4	CaNb_2O_6 , CaWO_4 , $\text{La}_{14}\text{W}_8\text{O}_{45}$

Литература

- [1] J. W. Fergus “Electrolytes for solid oxide fuel cells” *J. Power Sources*. vol. 162, pp. 30–40 (2006).
- [2] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, M. S. Islam “Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features” *Chem. Soc. Rev.* vol. 39, pp. 4370–4387(2010).
- [3] A. Orera, P. R. Slater, “New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells” *Chem. Mater.* vol. 22, pp. 675–690 (2010).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-00921.

Физико-химические основы технологии получения биметаллических алкоксидов на основе рения-рутения

И.А.Михеев, Е.С.Куликова, Д.В.Дробот

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова), 119571, Москва, проспект Вернадского 86

Physical and chemical basis of technology design of bimetallic rhenium ruthenium alkoxides synthesis

I.A.Mikheev, E.S.Kulikova, D.V.Drobot

Moscow technological University (Institute of fine chemistry technologies named after M.V.Lomonosov), 119571, Moscow, prospect Vernadskogo 86

e-mail:mikheev.sctc@gmail.com

Современные темпы развития общества поддерживаются непрерывным увеличением потребностей в энергетических ресурсах. Залогом снижения воздействия на окружающую среду является альтернативная энергетика, основанная на использовании нетрадиционных и возобновляемых источников сырья (НИВС) [1,2]. Одной из областей альтернативной энергетики является биоэнергетика, концепция которой заключается, в том числе, в производстве углеводов и побочных продуктов основного органического и нефтехимического синтезов.

Функциональные (в том числе ультрадисперсные и наноразмерные) материалы на основе переходных d – элементов V-VIII групп периодической системы имеют широкие перспективы применения в части снижения выбросов и уменьшения воздействия на окружающую среду.

Метод алкоксотехнологии заключается в получении материалов с заданными составом и свойствами [3].

В данной работе предложен метод направленного синтеза гетерометаллических производных рения-рутения с целью получения активных компонентов для каталитических нанокompозитных материалов, используемых при формировании элементов каталитических процессоров глубокой переработки биомасс.

Синтез гетерометаллических производных состоял в следующем:

1. Получение ацетилацетоната рутения ($\text{Ru}(\text{AcAc})_3$) из продажного $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$
2. Получение электрохимическим методом метилата и изопропилата рения (анодное растворением металла в соответствующем спирте)
3. Синтез оксометилатного и изопропилатного комплекса рения и рутения взаимодействием при нагревании метилата и изопропилата рения с ацетилацетонатом рутения
4. Получение сплавов и (или) лигатур рений-рутений термическим восстановлением оксометилатного и изопропилатного комплексов рения-рутения.

В работе впервые синтезированы новые алкоксосоединения: метилат рения-рутения ($\text{Re}_2\text{Ru}_2\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$) и изопропилат рения-рутения ($\text{Re}_2\text{Ru}_2\text{O}_6(\text{OPri})_{10}$) и предложены методики воспроизводимого синтеза соединений этого класса. Впервые получены сплавы и (или) лигатуры рений-рутений термическим восстановлением оксометилатного и изопропилатного комплексов рения-рутения.

Проведён синтез ацетилацетоната рутения, с последующим рентгенофазовым анализом. Показано, что он полностью совпадает с данными из базы PDF 4+ Organic. Параметры ячейки: $a=14,040$; $b=7,552$; $c=16,364$; $\beta=98.930$.

Исследованы физико-химические свойства и строение в конденсированной фазе и в растворах алкоксипроизводных рения-рутения.

Исследованы продукты термического восстановления оксометилатного и изопропилатного комплексов рения-рутения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-6540.2018.3

Литература

[1] European Commission EUR 20719 EN – Hydrogen Energy and Fuel Cells – A vision of our future Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities 2003 - 36 pp. , ISBN 92-894-5589-6

[2] "РосБизнесКонсалтинг" - ведущая российская компания, работающая в сферах масс-медиа и информационных технологий. [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

Сергей Вакуленко. Новая добыча: каково будущее нефтяной экономики России https://www.rbc.ru/opinions/economics/12/04/2018/5acf37149a79472e951bfbc?from=center_26 (Дата обращения: 20.04.2018).

[3] Дробот Д.В., Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Зимица Г.В., Смирнова И.Н., Фомичев В.В. Новое поколение материалов на основе редких элементов // Вестник МИТХТ 6/2006г.

Особенности окисления ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов

О.В. Пикалов^{1,2}, Н.В. Деменева¹, Д.В. Матвеев¹, С.И. Бредихин¹

¹*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

²*НИТУ МИСИС, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4*

Oxidation of ferritic chromium steels considered as interconnect material for solid oxide fuel cells

O.V. Pikalov^{1,2}, N.V. Demeneva¹, D.V. Matveev¹, S.I. Bredikhin¹

¹*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*

²*NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninsky Prospect, 4*

В батареях твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) для токосъема используют токовые коллекторы, которые так же выполняют функцию разделения газовых потоков. Токовые коллекторы должны иметь низкое удельное поверхностное сопротивление, коэффициент теплового расширения (КТР) близкий к КТР мембранно-электродного блока, а также сохранять механические свойства при высоких рабочих температурах (550-850°C). Поэтому токовые коллекторы ТОТЭ изготавливают из нержавеющей сталей с содержанием хрома свыше 16%. Одним из примеров таких сталей является ферритная нержавеющая сталь Crofer22APU(H) (Германия) с содержанием хрома 22%, очищенная от нежелательных примесей Al и Si. Однако, сталь Crofer22APU(H) является дорогостоящей, поэтому поиск более дешевых аналогов данной стали для снижения общей стоимости батареи ТОТЭ является актуальной задачей. Данная работа посвящена сравнительному исследованию окисления нержавеющей хромистых сталей марок 08X18T1, 12X17 и AISI 430, рассматриваемых в качестве материалов для токовых коллекторов.

Дилатометрические исследования нержавеющей сталей в аргоне показали, что данные стали по значениям КТР подходят для использования в ТОТЭ. Так КТР стали AISI430 составляет $12,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а критическая точка фазового перехода A_{c1} наблюдаются в диапазоне 880-887°C. КТР стали 12X17 составляет $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. У данной стали при скоростях нагрева 2-10 К/мин A_{c1} лежит в диапазоне температур 913-937°C. Из-за наличия титана фазовый переход у 08X18T1 отсутствует, КТР стали составляет $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Проведено комплексное исследование микроструктуры, фазового и химического составов оксидных пленок, образующихся на поверхности образцов выбранных сталей. Было показано, что на поверхности стали AISI 430 образующаяся окалина состоит преимущественно из Cr_2O_3 и $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ оксида со структурой шпинели. В процессе окисления при 850°C на воздухе окалина не отслаивается. На поверхности стали 12X17 также образуется окалина из Cr_2O_3 , $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ оксидов, кроме того наблюдается незначительное количество Fe_2O_3 . В процессе окисления стали 08X18T1 на поверхности образуется многофазная окалина состава Cr_2O_3 , $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$, и TiO_2 , которая легко отслаивается.

В работе проведены исследования зависимостей удельного поверхностного сопротивления переходов «токовый коллектор – катод» для сталей 08X18T1 и AISI 430 в модельных условиях катодной камеры в зависимости от времени испытаний. Характерной чертой полученных зависимостей является значительное увеличение значений сопротивления с течением времени. Стоит отметить, что для стали AISI 430 наблюдался рост сопротивления, в то время как для стали 08X18T1 кроме роста сопротивления наблюдались резкие перепады сопротивления, вызванные отслоением многофазной окалины из-за разницы КТР оксидов. В начале испытаний сопротивление перехода для сталей 08X18T1 и AISI 430 составляло $50 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ и $150 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$ соответственно, после 1000 часов в условиях катодной камеры ТОТЭ для стали AISI 430 удельное поверхностное сопротивление достигло значения $500 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$, а для стали 08X18T1 - $600 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$. Исследование химического состава катодного материала после испытаний в контакте с нержавеющей хромистыми сталями методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа показало наличие хрома в материале катода.

Рассматриваемые ферритные хромистые стали марок 08X18T1, 12X17 и AISI 430 могут быть использованы для изготовления токовых коллекторов ТОТЭ. Очевидно, что достаточно высокие значения удельного поверхностного сопротивления, полученные для рассматриваемых сталей, связанные как с ростом резистивной окалины, ее отслоением, так и отравлением катодного материала хромом не позволяют использовать данные материалы без защитных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок").

Разработка и исследование электрохимического кислородного насоса на основе твердого полимерного электролита

А.А.Калинников, С.В.Островский, В.И.Порембский, А.С. Пушкарев, И.В. Пушкарева, В.Н. Фатеев

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

Research and development of the solid polymer electrolyte based electrochemical oxygen concentrator

A.A. Kalinnikov, S.V. Ostrovskii, V.I. Porembskii, A.S. Pushkarev, I.V. Pushkareva, V.N. Fateev

² National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1, Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

e-mail: pushkarev_as@outlook.com

В настоящей работе представлены результаты разработки физико-химической модели, описывающей процессы массообмена в мембранно-электродных блоках (МЭБ) электрохимического кислородного насоса (ЭКН) на основе твердого полимерного электролита, а также экспериментальных исследований модельной ячейки ЭКН.

Мотивация работ в этом направлении основана на возможности существенного снижения потенциала разложения воды электрохимическим способом за счет использования так называемого “явления деполяризации электрода”, то есть окисления водорода кислородом воздуха, подаваемого в катодное пространство (рис. 1).

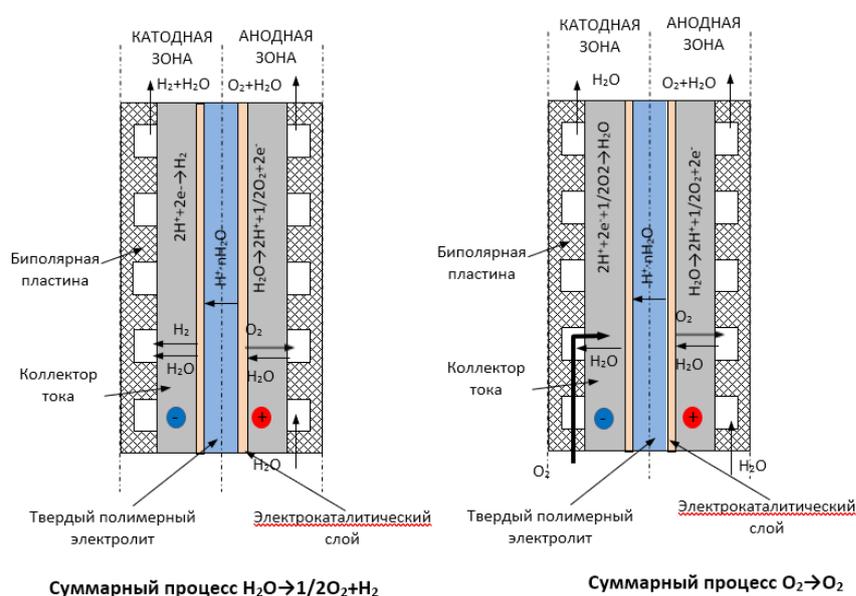


Рис. 1. Схема ячейки электролизера (слева) и кислородного насоса (справа) с твердым полимерным электролитом.

Проведен анализ ранее проведенных работ в этом направлении с точки зрения эффективного решения проблем, связанных с двухфазным массопереносом в слоях мембранно-электродных блоков ЭКН, а также с оптимизацией состава и структуры катодных электролитических и газодиффузионных слоев подобных устройств [1-3].

Физико-химическая модель использовалась при численных расчетах для оптимизации параметров электрохимического кислородного насоса – толщины, пористости газодиффузионных слоев, капиллярных давлений каталитических (КС) и газодиффузионных слоев (ГДС), тока обмена КС, а также режима работы ЭКН – температуры, давления, стехиометрического отношения потока воздуха. На основе физико-химической модели проанализированы возможности улучшения характеристик кислородного насоса за счет оптимизации параметров МЭБ и режима работы ЭКН. Оптимизация проводилась с целью минимизации напряжения модельной ячейки при фиксированной средней плотности тока. Для верификации разработанной модели использовались экспериментальные данные, полученные на модельной ячейке.

Модельные расчеты показывают, что комбинированное использование рекомендаций физико-химического/математического моделирования, в частности:

- уменьшение толщины катодного ГДС и увеличение пористости катодного ГДС,
- уменьшение гидрофильности КС и дальнейшее повышение его активности;
- увеличение давления воздуха до 0,2 МПа

должно позволить получить максимальную плотность тока до $1,75 \text{ A/cm}^2$ и более чем в 2 раза увеличить плотность тока в области рабочих напряжений (менее 1,0 В).

Проведена разработка катализаторов с уменьшенным содержанием платиновых металлов и уменьшенной скоростью образования перекиси водорода, а также некоторые экспериментальные исследования по оптимизации структуры и состава каталитических слоев. Получены вольтамперные характеристики модельной ячейки электрохимического кислородного насоса в зависимости от режима (температура, давление, расход воздуха) и от структуры и состава катодного катализатора.

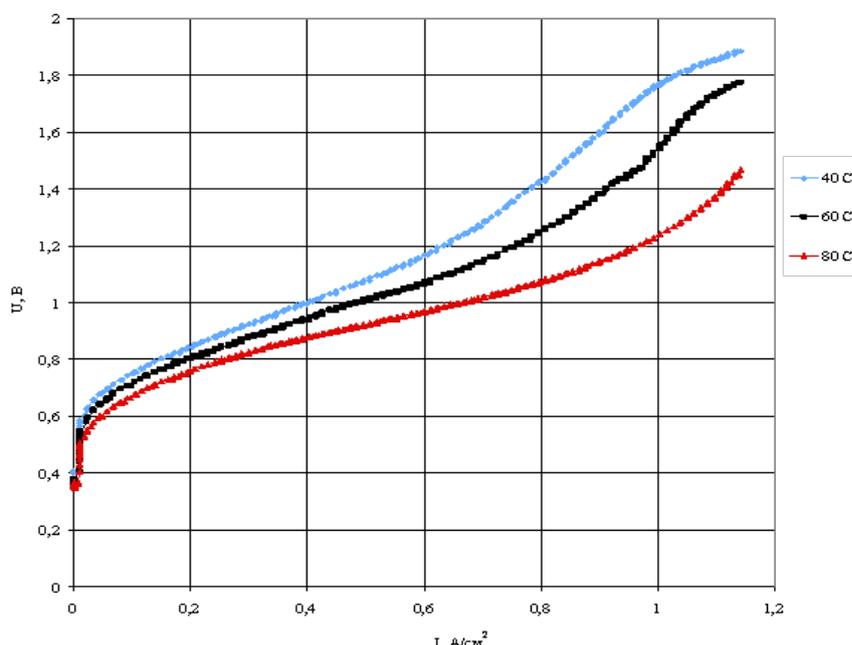


Рисунок 2. ВАХ ячейки в режиме кислородного насоса при различных температурах. Расход воздуха – 1,5 л/мин. Давление воздуха – атмосферное. Характеристики МЭБ: рабочая площадь – 7 cm^2 , мембрана – Nafion 117; катодный катализатор – Pt^{40}/V (10% гидрофобизатора), 1 mg Pt/cm^2 ; анод – пористый титан ВТ-1-0; анодный катализатор – Ir , 2 mg Ir/cm^2 .

Показано, что при использовании гидрофобного катодного электрокатализатора и углеродного газодиффузионного слоя (углеродная бумага Sigracet 10BV) на катоде плотность тока в ячейке ЭКН достигает 1 A/cm^2 при напряжении менее 1,2 В, т.е. когда электролиз воды термодинамически не возможен (рис. 2). Энергозатраты на

производство 1 м³ кислорода при этом составляют не более 5,7 кВт что на 35 -40 % ниже, чем при традиционном электролизе воды.

Литература

- [1] E.Boulbaba, C.Bonnet, E.Favre, F.Lapicque «Electrochemical extraction of oxygen using PEM electrolysis technology», *J. Electrochem. Sci. Eng.* vol. 2, 211-221 (2012).
- [2]. F. Barbir, H. Görgün «Electrochemical hydrogen pump for recirculation of hydrogen in a fuel cell stack», *J. Appl. Electrochem.*, vol. 37, 359–365 (2007).
- [3] S. Altmeyer, E. Favre, C. Bonnet, P. Carre, F. Lapicque «Etude de procedes pour application au flux gazeoux d`un photobioreacteur de culture d`algues», Report 08 GPS 155, Nancy (2009) (In french).

Novel carbon-based hybrid support materials for polymer electrolyte fuel cells

**A.S. Pushkarev¹, V.N. Fateev¹, I.V. Pushkareva¹, S.A. Grigoriev², V.N. Kalinichenko³,
W. Xing⁴, J. Ge⁴, Z. Jin⁴**

¹*NRC «Kurchatov institute», 1 Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia*

²*NRU “Moscow Power Engineering Institute”, 14 Krasnokazarmennaya str., Moscow,
111250, Russia*

³*DELTARUS Limited, 2/5(B), Likhachevsky alley, Dolgoprudny, Moscow Region, 141700,
Russia*

⁴*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 5625 Renmin
Street, Changchun 130022, PR China*

e-mail: fateev_vn@nrcki.ru

Platinum-based electrocatalysts are commonly used for proton-exchange membrane (PEM) fuel cells. Platinum nanoparticles are usually required to be dispersed uniformly on a catalyst carrier from which substantially depends on electrocatalyst durability and activity, mass transfer and water management of the catalyst layer. Corrosion resistance are very important characteristic of a suitable catalyst support together with high electrical conductivity, high surface area, hydrophobicity, morphology, porosity [1] etc.

Porous carbon blacks commonly used now as catalyst supports cannot meet all the requirements under the harsh operation condition of PEM fuel cells as they suffer from degradation, the mechanism of which includes (1) Pt particle agglomeration and particle growth, (2) Pt loss and redistribution, and (3) poisonous effects aroused by contaminants [2].

This drawback induced to look for alternative carbon-based materials to replace carbon black. The main alternative carbon-based materials include carbon nanotubes and fibers, mesoporous carbon, multilayer graphene (unalloyed and doped with metallic nanoparticles) and reduced graphene oxide (RGO) [3]. Chemical approaches allow to obtain RGO with different electrical conductivity, hydrophilicity, donor-acceptor properties by doping with various elements (N, B, P, S, O, F) [4] but they are quite limited, for example, in the variety of dopant concentration. Plasma-chemical approaches discussed in presented work, like magnetron ion sputtering and ion implantation, can enlarge the concentration range and provide a carbon surface modification by different elements.

Another promise strategy aimed to mitigating of carbon supports limitations is using of carbon-based hybrid supports. Modification of carbon, particularly in carbon–ceramic composites, can enhance the support’s stability in fuel cell operation due to the effects of modification (e.g., the incorporation of durable ceramic), which improve the durability of the supported Pt catalyst. One of the most attractive materials is tin oxide (SnO₂) owing to its availability, cost effectiveness and non-toxicity [1]. At presented work SnO₂ on Vulcan XC-72, graphene and hybrid carriers and Pt catalysts supported on them were described. An important increase of catalyst stability was obtained due to SnO₂ application with a very small decrease of the catalyst activity which could be attributed to the increase of the catalyst layer resistance.

To promote both the electrocatalytic performance, there are several works focusing on regulating morphology and structure of the carbon materials [5]. However, these structures may sacrifice many metal activated sites inducing to low utilization and the performance enhanced mechanism is still not clear and definite. To balance among the activity, utilization and stability, a new catalyst’s architecture should be developed. A kind of porous carbon gels obtained from resorcinol-formaldehyde resin are extensively applied in electrochemical

energy storage due to the advantages of precisely controlling over pore volume and distribution, simple synthetic procedure and high reproducibility [6]. At presented work, the catalyst with Pt nanoparticles' partially-embedded within the sphere were described. The optimized material possesses novel matrix architecture based on carbon sphere gel prepared from resorcinol-formaldehyde resin. With higher BET surface area, larger electrochemically active surface area and smaller particles sizes, the catalyst exhibits excellent activity for MOR. And the outstanding performance may be benefited from the specific catalyst construction.

Acknowledgements:

This research was done in the frame of the joint project "Catalyst layers based on modified graphene-type materials" with financial support of RFBR according to the research project №18-53-53025 and the National Natural Science Foundation of China (Number 21811530078).

References

- [1] L. Du, Y.S Hao, J. Sun, G. Yin, J. Liu, Y. Wang «Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes», *Nano Energy*, Vol. 29, 314-322, (2016).
- [2] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J.N.C. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze «A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells», *J Power Sources*, Vol. 194, 588-600, (2009).
- [3] P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, «Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion», *Carbon*, Vol. 75, 5-42, (2014)
- [4] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, P. Chen, «Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications», *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 43, 7067-7098, (2014).
- [5] C. Yang, M. Zhou, Q. Xu, «Confining Pt nanoparticles in porous carbon structures for achieving durable electrochemical performance», *Nanoscale*, Vol. 6, 11863-11870, (2014).
- [6] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, B. Dunn, «Carbon aerogels for electrochemical applications», *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 225, 74-80, (1998).

Перспективы применения энергетических установок на основе ТОТЭ в авиации

П.А.Рябов, О.Д.Селиванов

ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», 111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д.2

Application prospects of power plant based on SOFC in aviation

P.A.Ryabov, O.D.Selivanov

Central Institute of Aviation Motors, 111116, Moscow, Aviamotornaya, 2

e-mail: ryabovp@ciam.ru

В работе представлены результаты исследований ЦИАМ [1] в области гибридных энергетических установок (ЭУ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) для применения в авиации.

Изложена разработанная в ЦИАМ методика формирования облика гибридных газотурбинных двигателей (ГТД) на базе ТОТЭ и комплексная многодисциплинарная математическая модель, которая позволяет:

– формировать различные концепции гибридных ЭУ и законы управления энергией, а также оценивать их эффективность;

– прогнозировать характеристики самолетов с гибридными ГТД и формировать требования к элементам и узлам ЭУ различных схем, с учетом уровней готовности технологий и динамики ужесточения экологических стандартов.

Рассмотрены различные альтернативные концепции гибридных авиационных ЭУ на основе ТОТЭ, в том числе конструктивно проработанная совместно с НПП «Аэросила» бортовая вспомогательная энергоустановка мощностью 350 кВт на керосине.

Приведены результаты комплексного многодисциплинарного исследования эффективности гибридного электрического ГТД, входящего в состав силовой установки магистрального самолета. В представленном примере в качестве источника тока рассмотрена бортовая ЭУ мощностью 2 МВт на базе ТОТЭ, работающая на керосине или газовых топливах (пропан-бутан, метан, водород). В ходе исследования был определен требуемый уровень удельных параметров электрических элементов ЭУ.

Предложена концепция двухтопливного магистрального самолёта, где керосин используется для работы газотурбинной части гибридного ГТД и газообразное топливо для работы ЭУ на ТОТЭ. Представлены результаты сравнения характеристик одно- и двухтопливных магистральных самолетов с ЭУ на базе гибридных и традиционных ГТД по критериям лётных данных, шума и эмиссии вредных веществ.

Литература

[1] П.А. Рябов, О.Д. Селиванов. «Обзор работ ЦИАМ в области гибридных энергетических установок летательных аппаратов. От первых опытных БЛА до магистральных самолетов дальней перспективы», симпозиум «Перспективы развития ВРД, комбинированных двигателей и гибридных силовых установок» в рамках Научно-технического конгресса по двигателестроению, Москва, 04–06 апреля 2018, (2018).

Термические свойства составов, полученных путем вариации соотношения разноплавких стеклогерметиков

**И.В. Семенова, А.В. Никонов, Н.Б. Павздерин, А.В. Валенцев, В.Р. Хрустов,
А.С. Липилин, С.Н. Паранин**

ИЭФ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, Свердловская область, ул. Амундсена, д.106

Thermal properties of compositions obtained by variation of the ratio of
differently melted glasses

**I.V. Semenova, A.V. Nikonov, N.B. Pavzderin, A.V. Valentsev, V.R. Khrustov, A.S.
Lipilin, S.N. Pararin**

*Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016,
Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Amundsen, 106*

e-mail: iridium2s@mail.ru

Одной из наиболее сложных и ответственных задач при сборке единичных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в батарею (стек) является создание герметичных соединений. В настоящее время наиболее распространенное решение заключается в использовании специальных стекло- или стеклокерамических уплотнителей (герметиков) [1]. Эти материалы должны удовлетворять ряду жестких требований: механическая прочность; высокая термическая и химическая стабильность в рабочих условиях ТОТЭ; высокое электрическое сопротивление; химическая совместимость и совместимость по коэффициенту термического расширения (КТР) с контактирующими материалами; высокая смачивающая способность по отношению к соединяемым материалам. Кроме того, важным критерием является температура плавления герметика, которая определяет возможность его использования в заданных технологических условиях сборки батареи ТОТЭ.

В связи с многопараметричностью синтез нового, удовлетворяющего всем требованиям состава остается сложной задачей, даже не смотря на большой задел в этой области [1-3]. В работе [4] было предложено создавать стеклогерметики с требуемыми характеристиками путем смешивания двух уже известных материалов. Целью настоящей работы было исследование влияния состава «композита» стекло-стекло на его термические свойства.

В качестве исходных материалов были использованы два силикатных стекла с близкими значениями КТР: $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO}$ [5] и $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ [6]. Первое стекло было разработано для создания герметичных швов при высоких температурах, второе – при относительно низких, поэтому обозначим данные составы НГ и ЛГ (high temperature glass и low temperature glass), соответственно. Для получения композитных составов порошки исходных стеклогерметиков смешивались в заданных пропорциях и перетирались до однородного состояния в яшмовой ступке. Обозначать композиты будем в соответствии с содержанием исходных компонентов. Например, 40LG-60HG означает, что в состав композита входит 40 масс. % ЛГ и 60 масс. % НГ.

Термические свойства полученных составов стеклогерметиков исследовали с помощью дилатометра Dil402C Netzsch. Образцы для дилатометрических измерений получали путем сплавления порошковых заготовок в течение 10 часов при температурах 1250-1350°C. Измерения проводили в атмосфере воздуха при скорости нагрева 5 °C/мин. Поведение порошковых образцов стеклогерметиков в контакте с

пластинами YSZ при нагреве исследовали с помощью катетометра В-600 и цифрового фотоаппарата SONY DSC-V3. Скорость нагрева варьировали при нагреве: в диапазоне низких температур – 5°C/мин; вблизи предполагаемой температуры размягчения – 2°C/мин.

Рентгено-фазовый анализ дилатометрических образцов, выполненный с помощью дифрактометра D8 DISCOVER, показал, что составы с высоким содержанием HG (выше 60 масс. %) содержат фазу Mg_2SiO_4 , тогда остальные составы являлись полностью аморфными.

На рис. 1 представлены результаты дилатометрических исследований. Видно, что на начальном линейном этапе наклоны всех кривых теплового расширения стеклогерметиков практически совпадают между собой и с кривой теплового расширения электролита YSZ. Следовательно, все исследуемые составы характеризуются близким КТР, значение которого для всех образцов можно выразить как $10,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

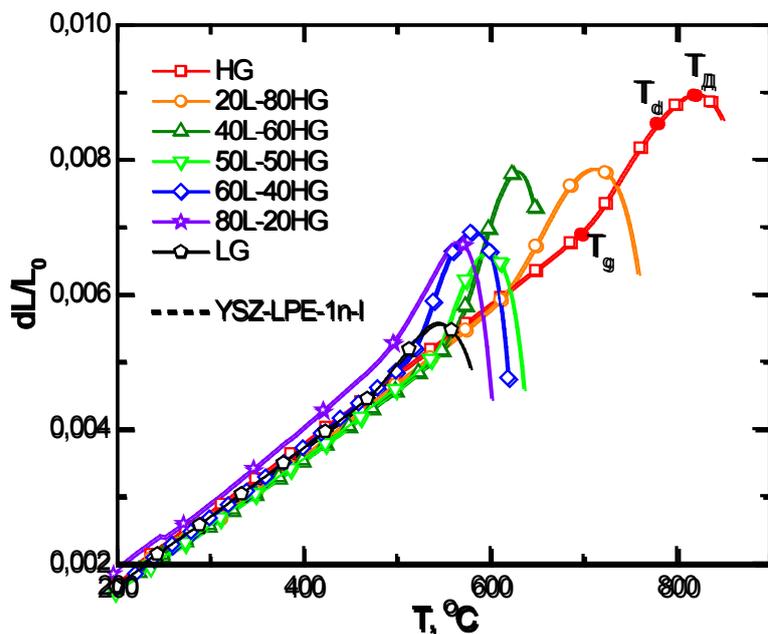


Рис. 1. Кривые теплового расширения исследуемых стеклогерметиков в сравнении с электролитом YSZ.

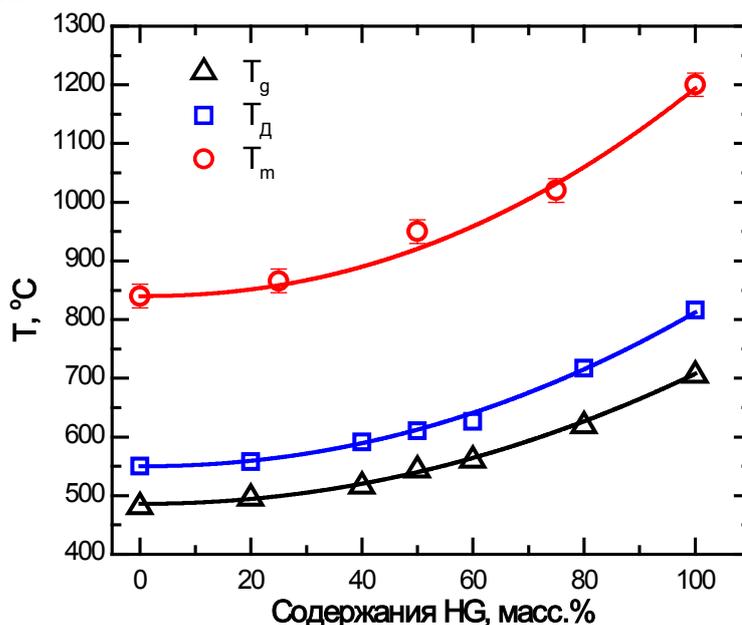


Рис. 2. Зависимость температур стеклования (T_g), размягчения (T_d) и плавления (T_m) композитных стеклогерметиков от их составов.

Из дилатометрических данных были определены температура стеклования (T_g), температура начала деформации (T_d) и дилатометрическая температура размягчения (T_D) стеклогерметиков (см. рис. 1). Температура плавления стеклогерметиков (T_m) была определена с помощью катетометра. Зависимость данных температур от состава стеклогерметиков представлена на рис. 2. Видно, что полученные зависимости являются нелинейными и могут быть описаны выражением:

$$T = T_{LG} + A \cdot v^b$$

где T – температура соответствующего процесса композитного состава, T_{LG} – температура соответствующего процесса стеклогерметика LG, v – доля (в масс. %) стеклогерметика HG, A и b – константы, которые для исследованных составов близки к 0,019 и 2,1, соответственно.

Таким образом, смешивая разноплавкие стеклогерметики, можно сформировать состав с заданными термическими свойствами. При этом термические свойства композитного герметика нелинейно зависят от соотношения исходных материалов в его составе, и не могут выходить за пределы диапазона ограниченного термическими свойствами исходных материалов.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0389-2015-0025.

Литература.

- [1] J.W. Fergus «Sealants for solid oxide fuel cells», J. Power Sources, vol.147, p.46–57 (2005)
- [2] M.K. Mahapatra, K. Lu «Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review», Materials Science and Engineering R, vol.67, p.65–85 (2010)
- [3] D.U. Tulyaganov, A.A. Reddy, V.V. Kharton, J.M.F. Ferreira «Aluminosilicate-based sealants for SOFCs and other electrochemical applications – A brief review», J. Power Sources, vol.242, p. 486–502 (2013)
- [4] G. Kaur, K. Singh, O.P. Pandey, D. Homa, B. Scott, G. Pickrell «Structural and thermal properties of glass composite seals and their chemical compatibility with Crofer 22APU for solid oxide fuel cells applications», J. Power Sources, vol.240, p. 458–470 (2013)
- [5] А.С. Липилин, М.В. Глумов, «Высокотемпературная замазка на основе талька», Патент № 768145 (1999)
- [6] А.В. Валенцев, А.С. Липилин, Б.М. Бочков, В.Г. Елисеев «Использование герметиков для соединения узлов металл-керамика в ТОТЭ», Тезисы конференции «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе», с.92-93 (2010)

Формирование тонкопленочного LSC катода твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления

**Е.А.Смолянский¹, И.В.Ионов², А.Л.Лаук¹, С.А.Линник¹, В.А.Семенов²,
А.А.Соловьев², А.В.Шипилова²**

¹ТПУ, 634050, Томск, пр. Ленина, 2а

²ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

Formation of thin-film LSC cathode for solid oxide fuel cells by magnetron sputtering

**E.A.Smolyanskiy¹, I.V.Ionov², A.L.Lauk¹, S.A.Linnik¹, V.A.Semenov², A.A.Solovyev²,
A.V.Shipilova²**

¹Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin Ave., 2a

²Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskii Ave., 2/3

e-mail: smolyanskiyea@tpu.ru

Проводники со смешанной ионной и электронной проводимостью, такие как $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), проявляют высокую электрокаталитическую активность к восстановлению кислорода и применяются в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Традиционно катоды ТОТЭ формируются посредством трафаретной печати с последующим высокотемпературным спеканием. Однако, Yoon et al. [2] показали, что тонкие пленки LSC катода, изготовленные с помощью импульсного лазерного осаждения (PLD), позволяют существенно увеличить характеристики ТОТЭ.

В данной работе методом магнетронного распыления LSC мишени были сформированы пленки LSC толщиной до 2 мкм на кремниевых подложках и тонкопленочных электролитах ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции. Изучено влияние параметров магнетронного распыления и последующей термообработки на фазовый состав LSC пленок. Отжиг проводился в воздушной атмосфере при температурах 600-1000°C. Фазовый состав, микроструктура и морфология поверхности пленок были изучены с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Изучены электрохимические характеристики ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочными LSC катодами. LSC пленки служили промежуточным слоем между YSZ/GDC электролитом и контактным слоем LSC катода. Было показано, что пленка LSC может быть использована как промежуточный слой для улучшения адгезии катода с электролитом и уменьшения механических напряжений, возникающих при нагреве между катодом и электролитом. Сформированные методом магнетронного распыления пленки LSC могут использоваться в качестве тонкопленочных LSC катодов средне- и низкотемпературных ТОТЭ.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-19-00089).

Литература

[1] J. Hayd, L. Dieterle, U. Guntow, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée. "Nanoscaled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance", *J. Power Sources*, Vol. 196, 7263–7270 (2011).

[2] J. Yoon, S. Cho, J.H. Kim, J.H. Lee, Z. Bi, A. Serquis, X. Zhang, A. Manthiram, H. Wang "Vertically aligned nanocomposite thin films as a cathode/electrolyte interface layer for thin-film solid oxide fuel cells" *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 19,3868–3873 (2009).

Исследование коллекторов тока для электролизеров воды с твердым полимерным электролитом

**М.А. Соловьев^{1,2}, А.С. Пушкарев^{1,2}, И.В. Пушкарева^{1,2},
К.А. Джусь², С.А. Григорьев¹**

¹ *Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14, Россия*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Россия*

Investigation of current collectors for solid polymer electrolyte water electrolyzers

M.A. Solovyev^{1,2}, A.S. Pushkarev^{1,2}, I.V. Pushkareva^{1,2}, K.A. Dzhus², S.A. Grigoriev¹

¹ *National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 14,
Krasnokazarmennaya st., 111250 Moscow, Russia*

² *National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1, Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia*

e-mail: solovyev_m@outlook.com

В настоящее время водород рассматривается в качестве одного из основных энергоносителей для аккумулирования энергии. Электролиз воды с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) является надежным и эффективным способом производства водорода, и хорошо встраивается в состав энергоустановок на основе возобновляемых и атомных источников энергии в силу широкого диапазона потребляемой мощности, экологичности и прочих преимуществ [1].

Основным элементом электролизера является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из твердополимерной мембраны, электрокаталитических и газодиффузионных слоев, функцию которых выполняют коллекторы тока, расположенные между биполярными пластинами и МЭБ. Наиболее распространенным материалом коллекторов тока является пористый титан, обладающий высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью и пористостью, обеспечивающей эффективный подвод воды и отвод газообразных продуктов реакции [2]. Ключевым аспектом является оптимизация пористой структуры анодного коллектора тока, которая особенно важна в случае работы электролизера при высоких плотностях тока, поскольку на аноде в условиях встречного движения воды и кислорода высока вероятность возникновения диффузионных ограничений. В настоящей работе исследовано влияние структуры пористой системы коллекторов тока, изготовленных из титанового порошка различной формы и фракционного состава, на характеристики электролизера.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171).

Литература

- [1] **Carmo M., Fritz D. L., Mergel J., Stolten D.**, A comprehensive review on PEM water electrolysis // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 4901-4934.
- [2] **Grigoriev S.A., Millet P., Volobuev S.A., Fateev V.N.** Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 4968-4973.

Исследование характеристик батареи твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом

**А.А.Соловьев¹, И.В.Ионов¹, А.Л.Лаук², С.А.Линник², В.А.Семенов¹,
Е.А.Смолянский², А.В.Шипилова¹**

¹*ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3*

²*ТПУ, 634050, Томск, пр. Ленина, 2а*

Performance investigation of solid oxide fuel cell stack based on anode-supported cells with thin-film electrolyte

**A.A.Solovyev¹, I.V.Ionov¹, A.L.Lauk², S.A.Linnik², V.A.Semenov¹, E.A.Smolyanskiy²,
A.V.Shipilova¹**

¹*Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Akademicheskii Ave., 2/3*

²*Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin Ave., 2a*

e-mail: andrewsol@mail.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и автономные энергоустановки на их основе в последнее время привлекают значительное внимание разработчиков. Основной, генерирующей электроэнергию, частью этих установок, являются батареи (стеки) из последовательно соединенных топливных элементов планарной или трубчатой конструкции. В настоящее время считается, что планарная конструкция ТОТЭ имеет большие перспективы благодаря более высокой плотности генерируемой мощности [1]. Наибольшее распространение получили планарные ТОТЭ с несущим электролитом и несущим анодом. Первые имеют более простую процедуру изготовления, но, вследствие большой толщины электролита (~150-200 мкм), вынуждены работать при температуре не менее 850 °С. Топливные элементы с несущим анодом демонстрируют сравнимые плотности мощности при рабочей температуре 750 °С и менее за счет более низких омических потерь в тонком (10 мкм) слое электролита [2].

Ранее нами было показано, что методом магнетронного распыления можно формировать газонепроницаемые двухслойные электролиты состава $ZrO_2:Y_2O_3/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (YSZ/GDC) толщиной до 10 мкм на несущих анодах ТОТЭ [3]. На единичных топливных ячейках диаметром 20 мм была получена плотность мощности 1150 мВт/см² при температуре 750 °С. Также было показано, что данный метод формирования электролита может быть масштабирован на анодные подложки большего размера (10×100 мм²) [4]. Однако в условиях батареи ТОТЭ, т.е. при использовании интерконнекторов из нержавеющей стали, плотность мощности топливной ячейки снижается до 216 мВт/см² (750 °С) вследствие ряда факторов. Поэтому целью данной работы было исследование характеристик топливных ячеек ТОТЭ с тонкопленочным YSZ/GDC электролитом в составе небольшой батареи из 10 ячеек и анализ факторов, влияющих на эффективность работы батареи.

Топливные ячейки изготавливались на базе коммерчески доступных анодных пластин фирмы SOFCMAN (Китай). Условия формирования YSZ/GDC электролита и $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3/Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (LSCF/GDC) катода подробно описаны в [4]. Для сборки батареи использовались интерконнекторы из стали SS430 с защитным покрытием из LSM производства фирмы SOFCMAN и концевые пластины из той же стали, но без защитного покрытия. Пористая Ni губка помещалась между анодом

топливных ячеек и интерконнектором для улучшения электрического контакта. Герметизация батареи осуществлялась стеклосодержащим материалом собственного изготовления. Для улучшения контакта между топливными ячейками и интерконнекторами к батарее прикладывалась механическая нагрузка с усилием 1 кг/см^2 . Испытание батареи проводилось при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве окислителя использовался воздух, в качестве топлива – азотоводородная смесь (50/50%). Испытания включали в себя измерение вольтамперных характеристик батареи и отдельных ячеек, а также измерение мощности под постоянной электрической нагрузкой. Внешний вид батареи после испытаний приведен на рис. 1.

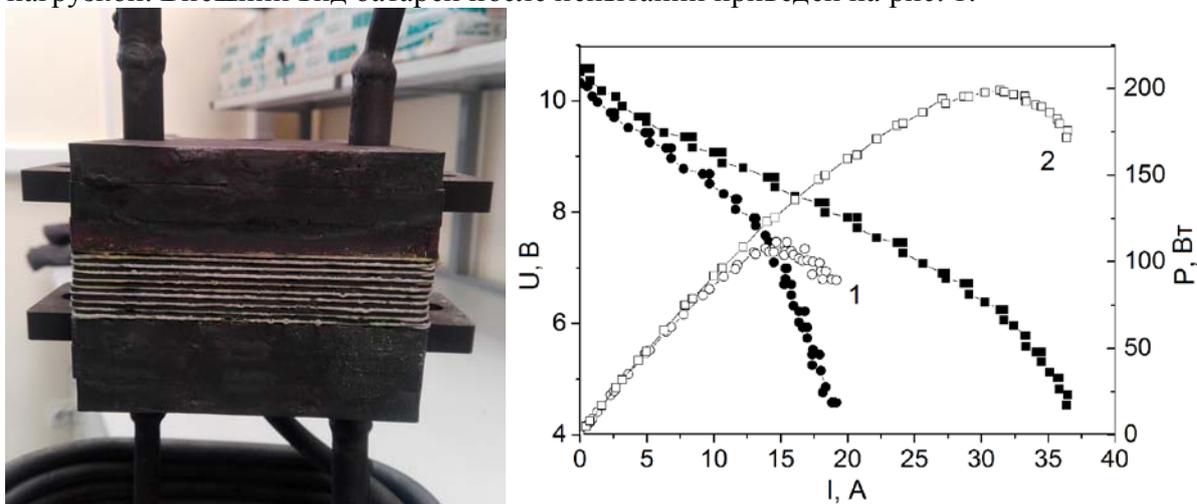


Рис. 1. Внешний вид батареи ТОТЭ из 10-ти топливных ячеек с тонкопленочным электролитом (слева) и вольтамперные характеристики батареи при 2-х расходах газов (справа):
1 – $Q_{\text{H}_2} = Q_{\text{N}_2} = 2.3 \text{ л/мин}$, $Q_{\text{воздуха}} = 5 \text{ л/мин}$; 2 – $Q_{\text{H}_2} = Q_{\text{N}_2} = 5 \text{ л/мин}$, $Q_{\text{воздуха}} = 20 \text{ л/мин}$

На Рис. 1 представлены вольтамперные и мощностные характеристики батареи, измеренные непосредственно после ее нагрева при двух расходах газов. Мощность, близкая к максимальной для данной батареи, наблюдается при расходе водорода и азота 5 л/мин , а воздуха 20 л/мин . Напряжение разомкнутой цепи батареи при этом равно 10.6 В , что близко к теоретическому значению. При напряжении 7 В (0.7 В на одну ячейку) мощность равна 192 Вт , что соответствует плотности мощности 320 мВт/см^2 . Полученное значение плотности мощности почти в 2 раза меньше чем получили Чо и др. [1] при испытании батареи из трех ячеек с несущим анодом и тонкопленочным электролитом при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 показаны изменения мощности батареи при работе на постоянной электрической нагрузке (напряжении на нагрузке 7 В) в течение 60 часов.

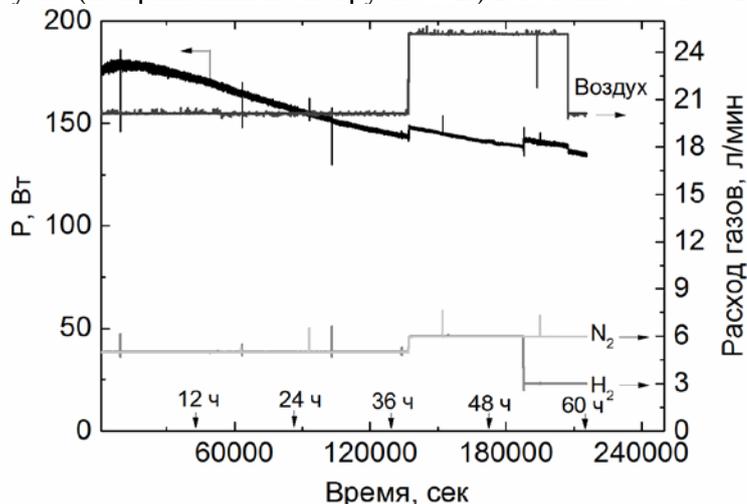


Рис. 2. Зависимость мощности батареи ТОТЭ от времени и расходов газов

Видно, что в первые несколько часов мощность немного увеличивается. Это может быть связано с завершением восстановления анода и спеканием контактного LSCF/GDC слоя со стороны катода. Затем наблюдается монотонное уменьшение мощности со временем. При увеличении расходов топлива или окислителя, наблюдается небольшое мгновенное увеличение мощности, но ее снижение со временем не прекращается. За 60 часов испытаний мощность снизилась со 176 до 134 Вт. Изменение вольтамперных характеристик отдельных ячеек в батарее со временем показано на рис. 3.

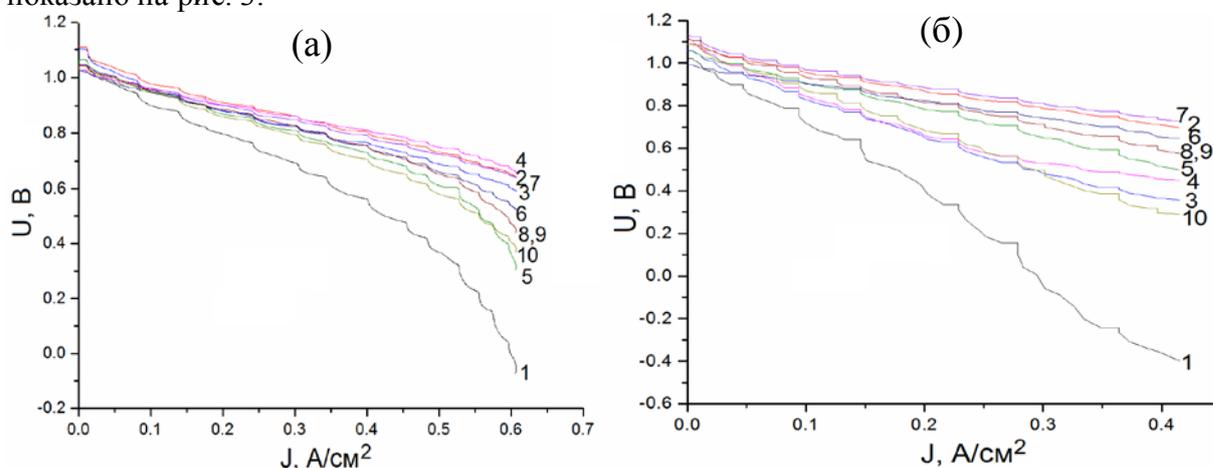


Рис. 3. Вольтамперные характеристики отдельных ячеек в батарее в начале испытаний (а) и через 60 часов (б)

В начале испытаний напряжение разомкнутой цепи отдельных ячеек находится в диапазоне от 1.029 до 1.116 В. Вольтамперные характеристики почти всех ячеек, за исключением ячейки №1 близки друг к другу. Ячейка №1 располагалась дальше всех от входного патрубка подачи топлива в батарею, но едва ли ее более низкие характеристики связаны с этим фактом. Видно, что характеристики ячеек не зависят от их расположения в батарее и близости к патрубкам подачи топлива и окислителя.

Внешний осмотр батареи после испытаний показал, что ее относительно невысокие мощностные характеристики в начале испытаний и быстрая деградация мощности со временем связаны с рядом факторов. Во-первых, с плохой герметизацией элементов батареи вследствие низкого качества используемого стеклогерметика, что привело к утечке водорода как внутрь, так и наружу батареи. Во-вторых, с неоднородным распределением механической нагрузки на батарею, что привело к неоднородности распределения контактного сопротивления по площади топливных ячеек.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-19-00089).

Литература

- [1] N.U. Cho, S.C. Hwang, S.M. Han, C.J. Yang, "Build and Performance Test of a 3-Cell Solid Oxide Fuel Cell Stack", *J. Korean Ceram. Soc.*, vol.44, №8, 407-411 (2007).
- [2] Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: УРО РАН. 2015. 126 с.
- [3] А.А. Соловьев, А.В. Шипилова, А.Н. Ковальчук, И.В. Ионов, С.В. Работкин, "Сравнение характеристик твердооксидных топливных элементов с пленочными твердыми электролитами YSZ и CGO, формируемыми методом магнетронного распыления", *Электрохимия*, Т.52, №7, 741-748 (2016).
- [4] A. Solovyev, I. Ionov, A. Lauk, S. Linnik, A. Shipilova, E. Smolyanskiy. Fabrication and Performance Investigation of Three-Cell SOFC Stack Based on Anode-Supported Cells With Magnetron Sputtered Electrolyte, *J. Electrochem. En. Conv. Stor.*, vol.15, 044501 (2018).

Исследование влияния температуры формирования и фазового состава на структуру сопротивления композиционного LSM/GDC катода

Е.А.Агаркова, И.Н.Бурмистров, Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

Studies of dependence of structure of the composite LSM/GDC cathode resistance on sintering temperature and phase composition

E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, D.V.Yalovenko, S.I.Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2

e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Твердооксидные топливные элементы являются перспективными высокоэффективными источниками электроэнергии и высокопотенциального тепла. Экологичность, бесшумность, высокий коэффициент полезного действия (более 60%), большой межсервисный интервал работы (10 000 часов) определяют большие возможности использования энергоустановок на основе ТОТЭ в различных областях применения. Модульность технологии – возможность создавать установки произвольной мощности из однотипных блоков – также является её преимуществом. Повторяющимся элементом батареи ТОТЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из твердого электролита (анионного проводника), анодного и катодного электродов.

Состав и микроструктура катодного электрода в значительной степени влияют на рабочие показатели твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). Контролируя фазовый состав и морфологические характеристики получаемой структуры возможно улучшить не только ионную и электронную проводимости, но и каталитические свойства катода ТОТЭ [1].

В предыдущих работах [2-4] приводились результаты изготовления МЭБ ТОТЭ методами отдельного и совместного спекания электродов. Поскольку при отдельном спекании в мембране твердого электролита возникают механические напряжения, такой метод не подходит для изготовления МЭБ на тонком (<200 мкм) несущем электролите. При переходе к совместному спеканию возникают трудности, связанные с выбором температуры, оптимальной для обоих электродов, но механические напряжения, возникающие с разных сторон мембраны, компенсируют друг друга.

К настоящему моменту наиболее широко в качестве катодного материала для ТОТЭ на несущем электролите применяются композиты на основе манганита лантана стронция (LSM), при этом при использовании анион-проводящей фазы на основе оксида циркония оптимальная температура формирования катода лежит в диапазоне 1000-1200°C [1,5]. Ранее было показано, что при совместном спекании электродов при температурах ниже 1200°C анод обладает низкой плотностью, что приводит к быстрой деградации характеристик ТОТЭ [4] за счет снижения величины амбиполярной проводимости. Для повышения температуры изготовления МЭБ методом совместного спекания электродов необходим переход к композитам с использованием анион-проводящих проводников на основе допированного оксида церия с детальным изучением поведения таких композитов в качестве катода ТОТЭ при высоких температурах формирования (1200-1400°C).

В данной работе были проведены исследования структуры внутреннего сопротивления катодного электрода в зависимости от его состава и температуры формирования. В качестве электролита использовались мембраны производства H.C. Starck (Германия) толщиной 150 мкм. Композиционные катодные порошки были изготовлены из коммерческого порошка $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC, FuelCellMaterials, США), и $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ (LSM) производства ИФТТ РАН, в соотношениях 40/60, 50/50, 60/40 масс.%. С использованием метода трафаретной печати с последующим отжигом при температурах 1200-1400°C были изготовлены образцы с симметричными электродами. Транспортные свойства исследовали методом высокотемпературной импедансной спектроскопии в диапазоне температур 600-900°C на воздухе. На рисунке 1 приведены примеры годографов импедансных спектров, полученных при температуре 850°C, для образцов с различной температурой формирования катодного электрода.

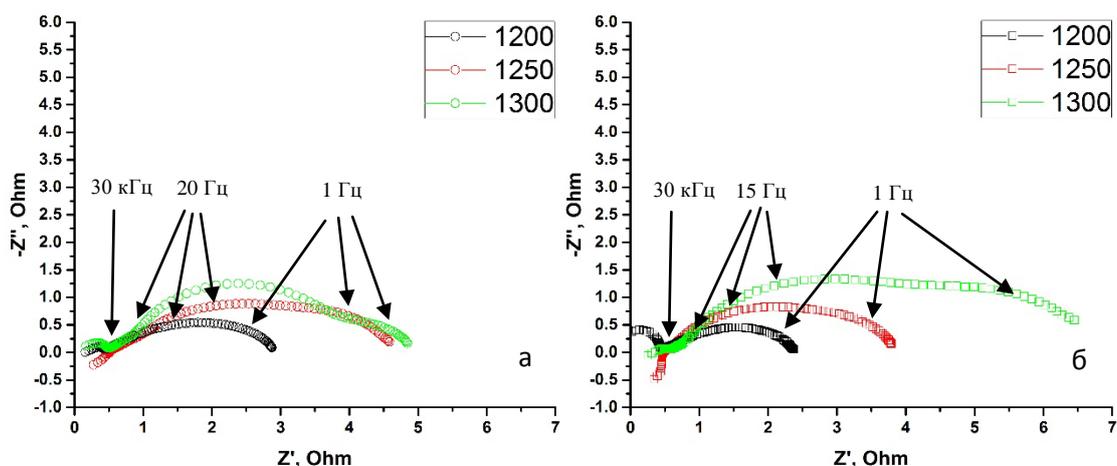


Рисунок 1 – годографы импедансных спектров, полученных при 850°C, для образцов с различной температурой формирования катодного электрода (1200, 1250 и 1300°C): а – LSM/GDC = 50/50 масс.%, б – LSM/GDC = 40/60 масс.%

Было показано, что наименьшее характеристическое сопротивление показывает катодный электрод, изготовленный на основе композита состава 60 масс.% LSM и 40 масс.% GDC, сформированный при температуре 1250°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок»).

Литература:

- [1] Chunwen Sun, Rob Hui, Justin Roller, “Cathode materials for solid oxide fuel cells: Review”, *J Solid State Electrochem*, vol.14, 1125, (2010).
- [2] I. Burmistrov, D. Agarkov, S. Bredikhin, Yu. Nepochatov, O. Tiunova, O. Zadorozhnaya, “Multilayered Electrolyte-Supported SOFC Based on NEVZ-Ceramics Membrane”, *ECS Transactions*, vol. 57, pp. 917 (2013).
- [3] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov, S.I. Bredikhin “Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes”, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 52, N7, pp.669-677 (2016).
- [4] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.V. Korovkin, D.V. Yalovenko, S.I. Bredikhin “Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 53, N8, pp. 873-879 (2017).

[5] Areum Jun, Junyoung Kim, Jeeyoung Shin and Guntae Kim «Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology», *ChemElectroChem*, vol. 3, 511, (2016).

Транспортные свойства и микроструктура керамических мембран производства АО «НЭВЗ-Керамикс»

**Е.А.Агаркова¹, Д.А.Агарков^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, О.Ю.Задорожная³,
Ю.К.Непочатов³, С.И.Бредихин^{1,2}**

¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2

²МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

³АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», 630049, Новосибирск, Красный проспект, 220

Transport properties and microstructure of ceramic membranes produced by NEVZ-Ceramics JSC

**E.A.Agarkova¹, D.A.Agarkov^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, O.Yu.Zadorozhnaya³,
Yu.K.Nepochatov³, S.I.Bredikhin^{1,2}**

¹*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan str., 2*

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per, 9*

³*NEVZ-Ceramics Joint Stock Company, 630049, Novosibirsk, Krasny avenue, 220*

e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Основой мембранно-электродного блока (МЭБ) твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) электролит-поддерживающей конструкции является мембрана анионного проводника. Помимо того, что она должна обладать высокой кислород-ионной проводимостью, она также несет на себе основную механическую нагрузку. В связи с этим возникают взаимно-противоречивые требования к технологии ее изготовления: с одной стороны, необходимо обеспечить механическую прочность системы, чего можно достичь путем увеличения толщины мембраны электролита, а с другой – уменьшить электросопротивление, т.е. либо использовать более проводящие системы, либо уменьшить толщину мембраны.

В ИФТТ РАН ведутся систематические работы по созданию полностью российской технологии изготовления планарных МЭБ на основе керамических мембран производства АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск, Россия). В предыдущих работах нами докладывались результаты исследований характеристик МЭБ с однослойными мембранами анионного проводника производства АО «НЭВЗ-Керамикс», изготовленных из материала 10Sc1YSZ [1]. Было показано, что мембраны обладают достаточно высоким уровнем проводимости – МЭБ, изготовленные на их основе, демонстрируют высокие электрохимические характеристики [2].

В настоящей работе проводилось изучение микроструктуры, транспортных свойств и прочностных характеристик мембран твердого электролита производства АО «НЭВЗ-Керамикс». Все мембраны изготавливались методом литья на движущуюся ленту, с последующим ламинированием трехслойных пакетов и высокотемпературной обработкой.

Измерения транспортных свойств проводились 2-электродным 4-контактным способом методом импедансной спектроскопии в частотном диапазоне от 1 Гц до 1 МГц с использованием измерителя импеданса Solartron 1260А. Интерпретацию годографов импеданса осуществляли с помощью метода эквивалентных схем с

использованием программного обеспечения ZView. На рисунке 1 представлены температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса.

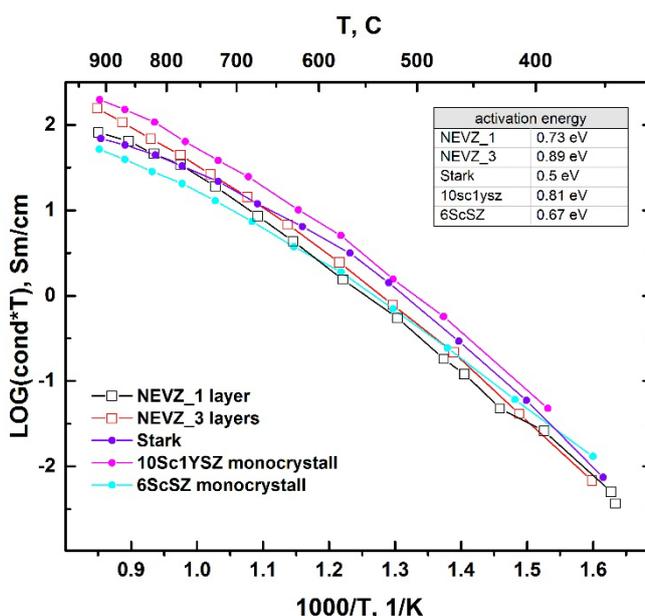


Рисунок 1 – температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса

Прочностные испытания проводились на оборудовании INSTRON 1195: пуансоны двигались со скоростью 0,5мм/мин (рисунок 2).

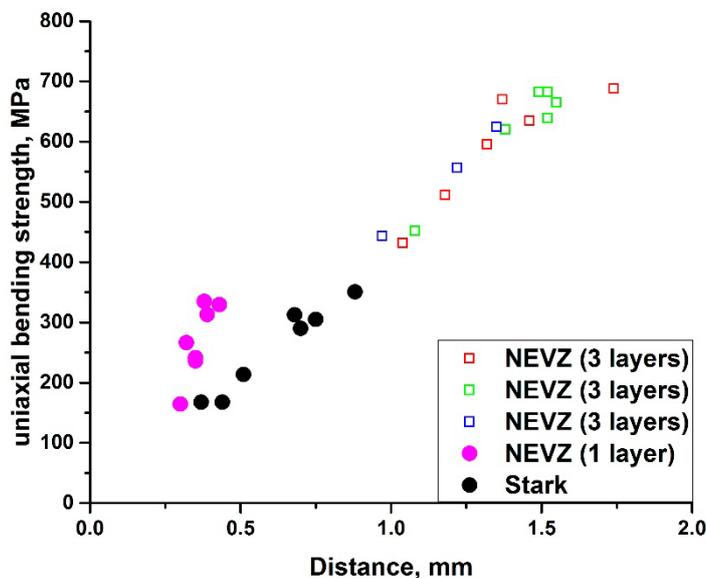


Рисунок 2 – одноосная прочность на изгиб

В работе показано, что переход к трехслойной структуре мембраны анионного проводника приводит к трехкратному повышению прочности керамических пластин. При этом ионная проводимость уменьшается в 1,8 раз (с 0,17 до 0,095 См/см) по сравнению с монокристаллическим 10Sc1YSZ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок»).

Литература

- [1] O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Yu.K. Nepochatov, I.N. Burmistrov, I.E. Kuritsyna, S.I. Bredikhin “Ceramic membranes based on scandium-stabilized ZrO₂ obtained by tape casting technique”, *Russ. J. of Electrochem.*, vol.50, N8, 719-724, (2014).
- [2] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Sergey Bredikhin, Yurii Nepochatov, Olga Tiunova, Olga Zadorozhnaya “Multilayered electrolyte-supported SOFC based on NEVZ-Ceramics membrane”, *ECS Transactions*, vol.57, iss.1, 917-923, (2013).

Анализ структуры внутреннего сопротивления ТОТЭ, изготовленного при повышенных температурах

Д.В.Яловенко¹, Е.А.Агаркова¹, И.Н.Бурмистров^{1,2}, С.И.Бредихин^{1,2}

¹ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
²МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

Analysis of internal resistance structure for SOFC fabricated at elevated temperatures

D.V.Yalovenko¹, E.A.Agarkova¹, I.N.Burmistrov^{1,2}, S.I.Bredikhin^{1,2}

¹*Institute of Solid State Physics RAS,
142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*
²*Moscow Institute of Physics and Technology,
141701, Dolgoprudniy, Moscow region, Institutsky lane, 9*

e-mail: yalovenko@issp.ac.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – одна из наиболее многообещающих технологий для производства электрической и тепловой энергии из химической энергии топлива по причине их высокого коэффициента полезного действия (до 60% по электрической энергии, до 90% при использовании электрической и тепловой энергии и до 70% по электрической энергии для гибридных систем с газовыми турбинами), низкого уровня выбросов (в 100-150 раз меньше NO_x и CO чем значения, отраженные в экологическом стандарте Евро-5), бесшумности по причине отсутствия движущихся частей, а также модульности конструкции энергетических установок, т.е. возможности создавать системы произвольной мощности из однотипных элементов. Несмотря на все перечисленные выше преимущества технологии, ТОТЭ до сих пор не вышли на широкий рынок. Основная причина указанной ситуации – высокая стоимость энергетических установок, вызванная, в первую очередь, высокими требованиями к исходным материалам по причине высокой рабочей температуры. Один из путей снижения стоимости батарей ТОТЭ – увеличение удельной мощности через оптимизацию полного внутреннего сопротивления элемента, приводящее к пропорциональному снижению количества требуемых материалов и работ на аналогичную мощность системы.

Для ТОТЭ на основе структур с поддерживающим электролитом до половины внутренних потерь составляет омическое сопротивление мембраны твердого электролита. По этой причине исследователи и разработчики стараются снизить толщину мембраны твердого электролита для снижения ее омического сопротивления. При этом возникают трудности, вызванные механическими изгибовыми деформациями, возникающими при последовательном высокотемпературном формировании электродов ТОТЭ. Деформации, возникающие при формировании анодного электрода зачастую приводят к сильному изгибу структуры, препятствующему нанесению катодного электрода [1]. По этой причине общее направление разработок технологии изготовления планарных ТОТЭ связано с совместным высокотемпературным отжигом керамических структур.

В предыдущих работах [2] было показано, что температура совместного спекания электродов на уровне ниже 1200°C является не достаточной для формирования устойчивой сетки проводимости в анодном электроде. Характеристики электродов существенно деградируют на временах около нескольких суток. По этой причине было

выбрано направление повышения температуры совместного формирования электродов ТОТЭ [3].

Для использования данного подхода требуется применение новых технологических решений, таких как использование в качестве катодов композитов на основе манганита лантана-стронция (LSM, $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-d}$) и диоксида церия, стабилизированного оксидом гадолиния (GDC, $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-d}$). Для оптимизации электрохимических характеристик ТОТЭ, приготовленного при повышенных температурах, требуется всесторонний анализ структуры внутреннего сопротивления.

В данной работе проводились электрохимические исследования модельных ТОТЭ методом измерения импедансных спектров и вольтамперных характеристик. Также было исследовано влияние токовой активации на структуру внутреннего сопротивления ТОТЭ.

В результате было показано, что основной вклад в поляризационное сопротивление вносит катодный электрод. Сравнение результатов данной работы с результатами исследований симметричных ячеек «катод | электролит | катод» позволило выбрать оптимальную температуру совместного формирования электродов (около 1250°C), а также оптимальный состав композиционного катода (LSM / GDC = 60 / 40 масс. %).

В работе также было показано, что в процессе активации ТОТЭ токовой нагрузкой происходит снижение полного внутреннего сопротивления, связанное как с уменьшением омического сопротивления за счет улучшения межслоевого контакта, так и с повышением каталитических характеристик электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок").

Литература

- [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*, 57 (1), 917-923 (2013).
- [2] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Fedor Tsybrov and Sergey Bredikhin "Preparation of Membrane-Electrode Assemblies of Solid Oxide Fuel Cells by Co-sintering of Electrodes", *Russian Journal of Electrochemistry*, 52 (7), 669-677 (2016).
- [3] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Evgeniy Korovkin, Dmitrii Yalovenko and Sergey Bredikhin "Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature" *Russian Journal of Electrochemistry* 53 (8), 873-879 (2017).

Оптимизация схем DC/DC преобразователя для энергетической установки на ТОТЭ мощностью 1,5 кВт

С.В. Кузнецов, Н.Ф. Вершинин, С.И. Бредихин

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

1.5 kW DC/DC inverter scheme optimization for SOFC

S.V.Kuznetsov, N.F.Vershinin, S.I. Bredikhin

*Institute of Solid State Physics RAS,
142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan, 2*

e-mail: cyborg.94@mail.ru

Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) являются разновидностью топливных элементов. В связи с тем, что батареи на ТОТЭ чувствительны к короткому замыканию, а так же имеют постоянную времени перестройки из одного режима в другой (например, при изменении нагрузки) порядка 15 минут, при их эксплуатации требуется система, позволяющая защитить их от короткого замыкания и перенаправить энергию либо в нагрузку либо в буфер из подсоединённых аккумуляторов. Данная система обычно реализуется с помощью DC/DC преобразователей соединённых по каналам управления с газовой системой.

В рамках данной работы была проведена автоматизация управления стендом DC/DC преобразователя. Управление осуществлялось микропроцессором STM32 с отладочной платой Discovery. Выходы платы усилены схемой 580BA86, для согласования с драйвером управляющим силовыми ключами. Сигналы от драйвера, реализованного по Push-Pull схеме с развязывающими трансформаторами, поступают на затворы IGBT транзисторов. Для согласования STM32 с промРС написана программа, позволяющая установить связь с платой Discovery и осуществлять низкоуровневое управление транзисторами с высокой точностью.

В работе рассматриваются различные схемы DC/DC преобразователей и проводится их сравнение по КПД. Входные напряжения преобразователя составляли 30 - 60 В при токах до 40А. Данные характеристики накладывает определенные ограничения на используемые схемы. Моделировались следующие схемы преобразователей: полумостовой преобразователь, полномостовой преобразователь, Push-Pull преобразователь и бестрансформаторный повышающий преобразователь. В качестве эмулятора ТОТЭ использовался источник постоянного тока "Сварог TIG 315", позволяющий выдать необходимую мощность в диапазоне от 30 до 60 В и при токах до 200 А. Максимальная рабочая мощность преобразователей составила 1,4 кВт. Измерения тока проводились на 20 амперных измерительных 75 мВ шунтах, четырехконтактным методом.

В данной работе было выяснено, что при данных параметрах эмулятора ТОТЭ наиболее эффективной является схема Push-Pull преобразователя, КПД данного преобразователя составил 86,1 % при мощности 1,4 кВт. Высокий КПД показала схема

полумостового преобразователя - 81,6 % и схема повышающего преобразователя показала КПД в 81%. при этом наблюдается падение КПД с увеличением частоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 17-79-30071, "Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок").

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОГРАММА		2
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ		12
Мо-01	<i>А.Б. Ярославцев</i> Перспективы развития мембранных материалов для низкотемпературных топливных элементов	13
Мо-02	<i>В.Н. Фатеев</i> Получение водорода электролизом воды	16
Мо-03	<i>В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, И.Н. Новомлинский, Е.А. Могучих, М.В. Даниленко</i> Новые платиносодержащие катализаторы для топливных элементов с полимерной мембраной	19
Мо-04	<i>С.Я. Истомин</i> Новые электродные материалы для твердооксидных топливных элементов	22
Мо-05	<i>D. Bessarabov</i> Current trends in PEMWE development	24
Мо-06	<i>Р. Далл'Ара, Ю.Н. Корженков</i> Современные водородные энергетические системы	25
Мо-07	<i>А.Ю. Гришин, Ф. Моради</i> Перспективы и применение энергоустановок на топливных элементах компанией AVL	31
Мо-08	<i>А.В. Никонов</i> Классификация твердооксидных топливных элементов	34
Мо-09	<i>Н.В. Деменева, О.В. Пикалов, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин</i> Сравнительные исследования ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве токовых коллекторов ТОТЭ	37
Мо-10	<i>Е.А. Астафьев</i> Измерение и моделирование электрохимических шумов водородно-воздушного топливного элемента	39
Мо-11	<i>О.Ю. Задорожная, Ю.К. Непочатов, О.В. Тиунова</i> Особенности технологии изготовления трехслойных керамических пластин твердого электролита размером 100x100 мм толщиной менее 150 мкм из порошков 6ScSZ и 10Sc1YSZ отечественного производства	41
Мо-12	<i>А.С. Коротков, С.А. Живулько</i> Опыт создания отечественного увлажнителя воздуха для батарей твердополимерных топливных элементов киловаттного класса	43
Мо-13	<i>О.Г. Лосев, А.С. Григорьев, Д.А. Мельник, С.А. Григорьев</i> Применение топливных элементов в гибридных энергоустановках в удалённых регионах	45
Tue-02	<i>Ю.В. Васильев, Д.А. Агарков, С.И. Бредихин, Н.А. Ерина, Ю.И. Кудряшов, Т.Л. Кулова, В.М. Негримовский, В.Г. Николаев, И.Л. Озерных, Д.А. Семененко</i>	48

	Развитие автономной энергетики в рамках Арктической программы МФТИ	
Tue-03	<i>Ф.А. Шайхатдинов, А.Н. Трапезников</i> Выбор вида топливного элемента для мобильной аппликации с целью применения в продукции ПАО «КАМАЗ»	52
Tue-06	<i>М.В. Ананьев</i> Исследование и разработка твердооксидных и протонно-керамических электрохимических устройств в ИВТЭ УрО РАН	54
Tue-07	<i>С.И. Бредихин</i> Исследования и разработки батарей твердооксидных топливных элементов в ИФТТ РАН	55
Tue-08	<i>Д.В. Шачиков</i> Оборудование Bio-Logic для изучения химических источников тока и топливных элементов	58
Tue-09	<i>В.Б. Аваков, И.К. Ландграф</i> Результаты совершенствования ключевых технологий энергоустановок на твердополимерных и твердооксидных топливных элементах	60
Tue-10	<i>С.А. Живулько, В.Б. Аваков, И.К. Ландграф, А.Р. Урусов</i> Опыт практической реализации технологии конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции	62
Wed-01	<i>Д.И. Бронин</i> Деградационные процессы в твердооксидных топливных элементах	65
Wed-02	<i>Е.Е. Ломонова, Д.А. Агорков, М.А. Борик, Г.М. Елисеева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, Н.Ю. Табачкова</i> Твердые электролиты $ZrO_2-Sc_2O_3$, стабилизированные Yb_2O_3 или Y_2O	66
Wed-03	<i>П.В. Снытников, В.А. Собянин</i> Глубокая очистка реформата от СО для питания ПОМТЭ	68
Wed-04	<i>Т.Б. Шойнхорова, П.В. Снытников, П.А. Симонов, Д.И. Потемкин, В.Д. Беляев, В.А. Собянин</i> Каталитическая конверсия дизельного топлива в синтез-газ для питания твердооксидных топливных элементов	70
Wed-05	<i>Д.Г. Кондратьев, А.С. Стихин, В.И. Матренин</i> Генератор водорода на основе щелочного электролизного элемента с динамической подачей воды	73
Wed-06	<i>А.А. Калинин, С.В. Островский, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев, Н.А. Иванова, Д.Д. Спасов, М.А. Соловьев</i> Разработка и исследование мембранно-электродного блока твердополимерного топливного элемента со стабилизированным водным балансом	76
Wed-07	<i>С.А. Григорьев, А.С. Пушкарев, И.В. Пушкарева, М.А. Осина, М.А. Соловьев, А.С. Григорьев</i> Электрохимическая конверсия водных растворов	79

	этанола в электролизере на основе протонно-обменной мембраны	
Wed-08	<i>В.Н. Постнов, Н.А. Мельникова, А.Г. Новиков, М.С. Лобанова, И.В. Мурын</i> Композиты на основе аквиона (Aquivion), содержащие фуллерены и углеродные нанотрубки	81
Wed-09	<i>A.I. Mikhalev, O.K. Alekseeva, V.N. Fateev, E.K. Lyutikova, V.V. Markelov, V.I. Porembskij, W. Xing, C. Liu, J. Ge, Z. Jin</i> Platinum-based electrocatalysts synthesized by magnetron sputtering	83
Wed-10	<i>Н.В. Лысков</i> Катодные материалы ТОТЭ на основе купрата празеодима	85
Wed-11	<i>Е.И. Чернов, Д.А. Лялин, А.С. Липилин, А.В. Никонов</i> Результаты испытаний демонстрационного образца генератора кислорода на основе высокотемпературных электрохимических устройств	86
Wed-12	<i>Ю.С. Федотов, С.И. Бредихин</i> Развитие одномерной численной модели батареи ТОТЭ	88
Wed-13	<i>Н.Ф. Вершинин, Ю.С. Федотов, А.В. Самойлов, С.И. Бредихин</i> Архитектура электрохимического генератора мощностью 5 кВт на базе батарей ТОТЭ	90
Wed-14	<i>С.И. Сомов</i> Электрохимические генераторы на ТОТЭ с высоким коэффициентом использования топлива	92
Thu-01	<i>М.В. Патракеев, А.А. Марков, И.А. Леонидов, В.Л. Кожевников</i> Получение водорода расщеплением воды на кислородных мембранах	95
Thu-02	<i>А.В. Самойлов, Ю.С. Федотов, С.И. Бредихин</i> Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов	97
Thu-03	<i>А.М. Горлова, Н.Л. Кайль, О.В. Комова, О.В. Нецкина, Г.В. Одегова, А.В. Ищенко, О.А. Булавченко, В.И. Симагина</i> Исследование систем хранения и генерации водорода на основе амминборана и соединений переходных металлов	100
Thu-04	<i>Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Г.М. Елисеева, И.В. Ионов, Е.А. Смолянский, А.А. Соловьев, И.И. Тартаковский, С.И. Бредихин</i> Сравнение in-situ исследований методом комбинационного рассеяния света ТОТЭ с толстой монокристаллической мембраной и тонкопленочной мембраной, нанесенной методом магнетронного напыления	103
Thu-05	<i>И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Е.А. Агаркова, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин</i> Формирование ТОТЭ при повышенных температурах: оптимизация параметров изготовления	105
Thu-06	<i>П.С. Соколов, Д.А. Комиссаренко, И.В. Слюсарь, А.Е. Досовицкий</i> Керамика на основе стабилизированного оксида циркония сложной формы,	108

	полученная методом 3D печати	
Thu-07	<i>А.С. Липилин</i> Аддитивные технологии для формирования сложнопрофильных конструкций ТОТЭ с высокими функциональными характеристиками	110
Thu-08	<i>Антипинская Е.А., Чесноков К.Ю., Политов Б.В., Патракеев М.В. Леонидов И.А.</i> Транспортные характеристики перовскитоподобных оксидов $\text{LaSr}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{9-d}$	113
Thu-09	<i>В.А. Колотыгин, А.И. Иванов, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин, В.В. Хартон</i> Электрохимическое поведение анодов ТОТЭ на основе $(\text{Fe,Ni})\text{O}_x$ в метан-содержащих атмосферах	116
Thu-10	<i>Н.Б. Павздерин, А.В. Никонов, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдасова, А.С. Липилин</i> Создание многослойной керамической структуры для топливного элемента на основе катода $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3\text{--La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$	118
Thu -11	<i>А.И. Иванов, Е.В. Ципис, И.И. Зверькова, С.И. Бредихин, В.В. Хартон</i> Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ в качестве защитных подслоев среднетемпературных ТОТЭ	121
	СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	123
P-1	<i>Е.А. Астафьев</i> Прибор повышенной чувствительности для измерения электрохимических шумов химических источников тока	124
P -2	<i>Д.В.Блинов, В.И.Борзенко, А.А.Хайруллина</i> Автономная система энергообеспечения на базе металлгидридной технологии хранения водорода	126
P -3	<i>М.А.Борик, А В Кулебякин, И.Е.Курицына, Е.Е.Ломонова, Ф. О. Милович, В.А.Мызина, В.В.Осико, Н.Ю.Табачкова</i> Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия	130
P -4	<i>Е.А.Булаева, Ю.А.Луницкая, Д.А.Калганов</i> Соединения на основе церата бария для среднетемпературных топливных элементов	132
P -5	<i>Г.М. Елисеева, Н.Б. Кострецова, Н.В. Лысков, В.А. Колотыгин, С.И. Бредихин</i> Исследование сложных оксидов $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CuMO}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) в качестве катодных материалов ТОТЭ	133
P -6	<i>Г.М.Елисеева, И.Н.Бурмистров, Д.А.Агарков, А.А.Максимов, И.И.Тартаковский, С.И.Бредихин</i> Методы обработки спектров комбинационного рассеяния света, полученных в условиях работы ТОТЭ	134

P -7	<i>Н.Б. Кострецова, Д.В. Матвеев, В.А. Колотыгин, В.В. Хартон, С.И. Бредихин</i> Физико-химические свойства геленита $\text{SrMAI}_2\text{SiO}_7$ (M=Sr, Ca) в качестве прекурсора высокотемпературных стеклокерамических герметиков электрохимических устройств	135
P -8	<i>А.А.Калинников, С.В.Островский, В.И.Порембский, В.И.Теренин, В.Н.Фатеев</i> Накопители энергии для долгосрочного хранения	137
P -9	<i>А.И. Иванов, С.И. Бредихин, В.В. Хартон</i> Смешанная ионно-электронная проводимость флюоритоподобных $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ в восстановительных условиях	140
P-10	<i>Н. М. Казиджанова</i> Расчет температуры в потоке сжимаемой среды в круглой трубе	142
P-11	<i>А.В.Ким, О.С.Каймиева, Е.С.Буянова</i> Синтез, структура и физико-химические свойства $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$	145
P-12	<i>С. И.Нефедкин, М.А. Климова, В.С. Глазов</i> Моделирование процессов теплообмена при работе батареи ТПТЭ с прямой подачей воздуха	148
P-13	<i>В.А. Колотыгин, А.П. Вискуп, Е.В. Пивак, В.В. Хартон</i> Смешанная ионно-электронная проводимость перовскитоподобных твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaTi}_{0.5}\text{Fe}_{1-z}\text{Ce}_z\text{O}_{3-\delta}$	150
P-14	<i>М.З. Галин, А.К. Иванов-Шуц, Г.Н. Мазо</i> Компьютерное моделирование катодного материала $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	152
P-15	<i>Д.А.Крайнова, Н.С. Саетова, А.А. Расковалов, А.В.Кузьмин</i> Новые некристаллизующиеся алюмосиликатные стеклогерметики для высокотемпературных электрохимических устройств	153
P-16	<i>А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, Е.С. Буянова</i> Синтез и изучение физико-химических свойств композитной керамики на основе ВIFEVOX	156
P-17	<i>И.Е.Курицына, М.А.Борик, С.И.Бредихин, А В Кулебякин, Е.Е.Ломонова, Ф. О. Милович, В.А.Мызина, Н.Ю.Табачкова</i> Изменение механических и транспортных характеристик твердых электролитов на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации Y_2O_3	159
P-18	<i>А.А.Кузьмина, Т.Л.Кулова, И.А.Стенина</i> Влияние углеродного покрытия и допирования фтором анодного материала для аккумуляторов в гибридных энергетических системах	162
P-19	<i>А.А.Левина, Н.О.Богдан, Е.С.Буянова, С.А.Петрова</i> Температурная зависимость фазового состава в системе Ca-La(Bi)-Nb-Mo(W)-O	163

P-20	<i>И.А.Михеев, Е.С.Куликова, Д.В. Дробот</i> Физико-химические основы технологии получения биметаллических алкоксидов на основе рения-рутения	165
P-21	<i>О.В. Пикалов, Н.В. Деменова, Д.В. Матвеев, С.И. Бредихин</i> Особенности окисления ферритных хромистых сталей, рассматриваемых в качестве токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов	167
P-22	<i>А.А.Калинников, С.В.Островский, В.И.Порембский, А.С. Пушкарев, И.В. Пушкарева, В.Н. Фатеев</i> Разработка и исследование электрохимического кислородного насоса на основе твердого полимерного электролита	169
P-23	<i>A.S. Pushkarev, V.N. Fateev, I.V. Pushkareva, S.A. Grigoriev, V.N. Kalinichenko, W. Xing, J. Ge, Z. Jin</i> Novel carbon-based hybrid support materials for polymer electrolyte fuel cells	172
P-24	<i>П.А.Рябов, О.Д.Селиванов</i> Перспективы применения энергетических установок на основе ТОТЭ в авиации	174
P-25	<i>И.В. Семенова, А.В. Никонов, Н.Б. Павздерин, А.В. Валенцев, В.Р. Хрустов, А.С. Липилин, С.Н. Паранин</i> Термические свойства составов, полученных путем вариации соотношения разноплавких стеклогерметиков	175
P-26	<i>Е.А.Смолянский, И.В.Ионов, А.Л.Лаук, С.А.Линник, В.А.Семенов, А.А.Соловьев, А.В.Шпилова</i> Формирование тонкопленочного LSC катода твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления	178
P-27	<i>М.А. Соловьев, А.С. Пушкарев, И.В. Пушкарева, К.А. Джусь, С.А. Григорьев</i> Исследование коллекторов тока для электролизеров воды с твердым полимерным электролитом	180
P-28	<i>А.А.Соловьев, И.В.Ионов, А.Л.Лаук, С.А.Линник, В.А.Семенов, Е.А.Смолянский, А.В.Шпилова</i> Исследование характеристик батареи твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом	181
P-29	<i>Е.А.Агаркова, И.Н.Бурмистров, Д.В.Яловенко, С.И.Бредихин</i> Исследование влияния температуры формирования и фазового состава на структуру сопротивления композиционного LSM/GDC катода	184
P-30	<i>Е.А.Агаркова, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, О.Ю.Задорожная, Ю.К.Непочатов, С.И.Бредихин</i> Транспортные свойства и микроструктура керамических мембран производства АО «НЭВЗ-Керамикс»	187
P-31	<i>Д.В.Яловенко, Е.А.Агаркова, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин</i> Анализ структуры внутреннего сопротивления ТОТЭ, изготовленного при	190

повышенных температурах

P-32 *С.В. Кузнецов, Н.Ф. Вершинин, С.И. Бредихин* Оптимизация схем ОС/ОС

192

преобразователя для энергетической установки на ТОТЭ мощностью 1,5 кВт

ПРОГРАММА И ТРУДЫ

Пятой Всероссийской конференции с международным участием

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ: сб. тезисов докладов. – Черногловка : ИФТТ РАН, 2018. – 200 с. – ISBN 978-5-6040595-1-7.

17-21 июня 2018 года

Суздаль

Издано в авторской редакции и корректуре.

978-5-6040595-1-7

13BM 978-5-6040595-1-7



9 785604 059517