Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Российский научный фонд

ШЕСТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»

THE SIXTH ALL-RUSSIAN CONFERENCE

«FUEL CELLS AND POWER PLANTS BASED ON THEM»

Сборник трудов

Черноголовка
2019

ШЕСТАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»

THE SIXTH ALL-RUSSIAN CONFERENCE

«FUEL CELLS AND POWER PLANTS BASED ON THEM»

при поддержке

генеральный информационный спонсор

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

РНФ

Шестая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»
и
Третья школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе»

23 – 27 июня 2019 года
Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д.2
ИФТТ РАН

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» **23 июня 2019 года, воскресенье**	
16^{00} – 19^{30}	***РЕГИСТРАЦИЯ И ПОСЕЛЕНИЕ УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ***

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» **24 июня 2019 года, понедельник**	
8^{00} – 9^{30}	***РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ***
Mo-01 **9^{30} – 10^{00}** 25+5	***Сергей Петрович Филиппов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт энергетических исследований Российской академии наук (ИНЭИ РАН)* *г. Москва, ул. Нагорная, д. 31, к. 2* **Разработка комплексной научно-технической программы по распределенной генерации и место электрохимических технологий в ней**
Mo-02 **10^{00} – 10^{25}** 20+5	***Олег Сергеевич Попель*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)* *г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2* **Технологии топливных элементов как способ повышения энергоэффективности хозяйства страны**
Mo-03 **10^{25} – 10^{50}** 20+5	***Владимир Александрович Собянин*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)* *г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5* **Катализаторы и каталитические процессы для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов**
Mo-04 **10^{50} – 11^{15}** 20+5	***Vladimir Linkov*** *HySA Systems Competence Centre, South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC), University of the Western Cape, Private Bag X17, Bellville, Cape Town, South Africa* **HySA Systems Prototype Development and Demonstration Activities**
11^{15} – 11^{45}	***КОФЕ-БРЕЙК***

Mo-05 **11^{45} – 12^{10}** 20+5	***Юрий Владимирович Васильев*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» (МФТИ), Институт арктических технологий* *г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9* **Развитие автономной энергетики в рамках Арктической программы МФТИ**
Mo-06 **12^{10} – 12^{35}** 20+5	***Дмитрий Геннадьевич Кондратьев*** *ООО «НПО «Центротех»* *г. Новоуральск, Свердловская область, ул. Дзержинского, д. 2* **Водородно-кислородный электрохимический генератор малой мощности на щелочных топливных элементах**
Mo-07 **12^{35} – 13^{00}** 20+5	***Сергей Яковлевич Истомин*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ)* *г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3* **Катализаторы восстановления кислорода в щелочной среде на основе оксидов 3d-металлов**
13^{00} – 14^{00}	***ОБЕД***
Mo-08 **14^{00} – 14^{25}** 20+5	***Борис Петрович Тарасов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* **Водородное аккумулирование электроэнергии из возобновляемых источников**
Mo-09 **14^{25} – 14^{50}** 20+5	***Dmitri Bessarabov*** *HySA Infastructure Center at NWU* *North-West University, Private Bag X6001, South Africa* **Electrochemical hydrogen compression and separation**
Mo-10 **14^{50} – 15^{10}** 17+3	***Алексей Александрович Марков*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, д. 91* **Одновременное получение синтез-газа и водорода в мембранном реакторе**

Mo-11 **15^{10} – 15^{30}** 17+3	***Сергей Анатольевич Живулько*** *Филиал «Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии» («ЦНИИ СЭТ») ФГУП «Крыловский государственный научный центр»* *г. Санкт-Петербург, ул. Благодатная, д. 6* **Некоторые особенности проектирования и отработки моноблочного конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции**
15^{30} – 16^{00}	***КОФЕ-БРЕЙК***
Mo-12 **16^{00} – 16^{20}** 17+3	***Ольга Владимировна Нецкина*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)* *г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5* **Разработка катализаторов для твердофазных водородгенерирующих композиций на основе боргидрида натрия**
Mo-13 **16^{20} – 16^{40}** 17+3	***Александр Валерьевич Самойлов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов**
Mo-14 **16^{40} – 17^{00}** 17+3	***Александр Сергеевич Липилин*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106* **Электрохимические генераторы для транспорта на модифицированных микро-планарных ТОТЭ по 3D технологии**
Mo-15 **17^{00} – 17^{20}** 17+3	***Сергей Иванович Сомов*** *Группа компаний «ИнЭнерджи»* *г. Москва, 2й Котляковский пер., д. 18* **Диагностика и контроль процессов в твердоэлектролитных электрохимических элементах и электрохимических генераторах**
17^{30} – 19^{00}	***WELCOME RECEPTION***

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ: ВЫЗОВЫ РЫНКОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ» **25 июня 2019 года, вторник**	
Tue-01 **9^{00} – 9^{30}** 25+5	***Алексей Михайлович Кашин*** *Группа компаний «ИнЭнерджи»* *г. Москва, 2й Котляковский пер., д. 18* **Новые и мобильные источники энергии для рынков будущего**
Tue-02 **9^{30} – 9^{55}** 20+5	***Андрей Борисович Ярославцев*** *Федеральное 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* **Материалы для создания топливных элементов в России: Современное состояние и перспективы**
Tue-03 **9^{55} – 10^{20}** 20+5	***Максим Васильевич Ананьев*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Протонно-керамические топливные элементы**
Tue-04 **10^{20} – 10^{45}** 20+5	***Александр Петрович Немудрый*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)* *г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18* **Микротрубчатые твердооксидные топливные элементы**
10^{45} – 11^{15}	***КОФЕ-БРЕЙК***
Tue-05 **11^{15} – 11^{40}** 20+5	***Михаил Валентинович Патракеев*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, д. 91* **Особенности переноса заряда в молибден - содержащих ферритах**

Tue-06 **$11^{\underline{40}}$ – $12^{\underline{00}}$** 17+3	***<u>Антон Валериевич Кузьмин</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Транспортные свойства протонпроводящих оксидных материалов на основе скандата лантана**
Tue-07 **$12^{\underline{00}}$ – $12^{\underline{20}}$** 17+3	***<u>Кирилл Михайлович Скупов</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)* *г. Москва, ул. Вавилова, д. 28* **Sustainability and durability aspects of HT-PEMFC electrodes and membranes**
Tue-08 **$12^{\underline{20}}$ – $12^{\underline{40}}$** 17+3	***<u>Владислав Андреевич Колотыгин</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Функциональные свойства и электрохимическая активность электродов (La,Ca)(Cr,Fe)O3-δ в окислительных и восстановительных условиях**
Tue-09 **$12^{\underline{40}}$ – $13^{\underline{00}}$** 17+3	***<u>Наталья Борисовна Кострецова</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Физико-химические свойства Sr2-xCaxAl2SiO7 (x = 0, 1) как потенциальных компонентов стеклокерамических герметиков для высокотемпературных применений**
$13^{\underline{00}}$ – $14^{\underline{00}}$	***ОБЕД***
Tue-10 **$14^{\underline{00}}$ – $14^{\underline{20}}$** 17+3	***<u>Павел Валерьевич Снытников</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)* *г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5* **Структурированные катализаторы и реформеры конверсии жидких углеводородных топлив в водородсодержащий газ**

Tue-11 **14^{20} – 14^{40}** 17+3	***Оксана Валентиновна Комова*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)* *г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5* **Исследование низкотемпературных каталитических маршрутов дегидрирования NH_3BH_3, характеризующихся высокой водородной емкостью**
Tue-12 **14^{40} – 15^{00}** 17+3	***Галина Максимовна Елисеева*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Изучение токогенерирующей реакции, протекающей на топливном электроде ТОТЭ, с использованием GDC подслоя методом КР-спектроскопии**
Tue-13 **15^{00} – 15^{20}** 17+3	***Алексей Владимирович Баранов*** *АО "СПЕКС"* *г. Москва, Ленинский проспект, д. 31* **Gloveboxes and glovebox lines «SPECS GB»: made in Russia laboratory equipment for lithium battery research, development & production**
15^{20} – 15^{50}	***КОФЕ-БРЕЙК***
Tue-14 **15^{50} – 16^{10}** 17+3	***Юрий Сергеевич Федотов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Одномерная модель ТОТЭ: многокомпонентная топливная смесь**
Tue-15 **16^{10} – 16^{30}** 17+3	***Анаит Арменовна Мхоян*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Моделирование процессов тепломассообмена в системе термостабилизации батареи водород-воздушнго топливного элемента с открытым катодом**

Tue-16 **$16^{\underline{30}}$ – $16^{\underline{50}}$** 17+3	***Азат Уралович Шарафутдинов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Мультифизическая компьютерная модель батареи твердооксидных топливных элементов планарной конструкции**
Tue-17 **$16^{\underline{50}}$ – $17^{\underline{10}}$** 17+3	***Александр Николаевич Лапшин*** *ООО «ПФ ОПТИМУМ», Bruker Ltd.* *г. Клин, ул. Ленина, д. 8, оф. 10* **FTIR spectroelectrochemistry – details of equipment and applications**
$17^{\underline{15}}$ – $19^{\underline{00}}$	***СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ***

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» **26 июня 2019 года, среда**	
Wed-01 **9^{00} – 9^{30}** 25+5	***Владимир Николаевич Фатеев*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* **Электрохимические технологии для Арктического региона**
Wed-02 **9^{30} – 9^{55}** 20+5	***Владимир Ефимович Гутерман*** *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ)* *г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42* **Деметаллизированные PtMx/C материалы - перспективные электрокатализаторы для ПОМТЭ**
Wed-03 **9^{55} – 10^{20}** 20+5	***Сергей Иванович Бредихин*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Комплексный подход к разработке батарей твердооксидных топливных элементов**
Wed-04 **10^{20} – 10^{40}** 17+3	***Андрей Александрович Соловьев*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)* *г. Томск, пр. Академический, д. 2/3* **Формирование многослойной тонкопленочной структуры анод-электролит-катод ТОТЭ методом магнетронного распыления**
Wed-05 **10^{40} – 11^{00}** 17+3	***Александр Юрьевич Раменский*** *Некоммерческое партнерство «Национальная ассоциация водородной энергетики» (National Hydrogen Energy Association)* **Технологии топливных элементов: вопросы стандартизации в рамках реализации программы поддержки Центров национальной технологической инициативы (НТИ)**
11^{00} – 11^{25}	***КОФЕ-БРЕЙК***

Wed-06 **$11^{\underline{25}}$ – $11^{\underline{45}}$** 17+3	***Алексей Викторович Иваненко*** *BM Power/БИ ЭМ Пауэр* *г. Москва, Большой бульвар, 42с1, Инновационный центр Сколково* **Рынок энергетических систем на топливных элементах для беспилотных платформ: особенности коммерциализации инновационных технологий**
Wed-07 **$11^{\underline{45}}$ – $12^{\underline{05}}$** 17+3	***Юрий Кондратьевич Непочатов*** *АО «НЭВЗ-Керамикс»* *г. Новосибирск, Красный пр., д. 220, корп. 1* **Современное состояние исследований в области разработки несущих элементов для ТОТЭ планарной геометрии**
Wed-08 **$12^{\underline{05}}$ – $12^{\underline{25}}$** 17+3	***Дмитрий Владимирович Яловенко*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Анализ структуры внутреннего сопротивления твердооксидного топливного элемента как способ направленного повышения эффективности его работы**
Wed-09 **$12^{\underline{25}}$ – $12^{\underline{45}}$** 17+3	***Евгений Сергеевич Тропин*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Формирование единичных трубчатых ТОТЭ с пленочным электролитом на основе стабилизированного оксида циркония**
Wed-10 **$12^{\underline{45}}$ – $13^{\underline{05}}$** 17+3	***Татьяна Леонидовна Симоненко*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)* *г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31* **Получение планарных нанокристаллических твёрдых электролитов на основе диоксида церия методом микроплоттерной печати**
$13^{\underline{00}}$ – $14^{\underline{00}}$	***ОБЕД***
Wed-11 **$14^{\underline{00}}$ – $14^{\underline{25}}$** 20+5	***Андрей Эмильевич Голодницкий*** *ООО «КераТех»* *г. Москва, 2й Котляковский пер., д. 18* **Энергетические установки с высокотемпературными топливными элементами – пути повышения эффективности**

Wed-12 **$14^{\underline{25}}$ – $14^{\underline{45}}$** 17+3	***Ефим Ильич Чернов*** *ЗАО «ЭКОН»* *Калужской область, г. Обнинск, ул. Лесная, д. 9* **Компетенции научно-производственного предприятия «ЭКОН» в сфере разработки и производства функциональной керамики, а также приборов и оборудования на ее основе**
Wed-13 **$14^{\underline{45}}$ – $15^{\underline{05}}$** 17+3	***Алексей Борисович Тарасенко, Дарина Андреевна Каранова*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)* *г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2* **Особенности работы твердоксидных топливных элементов в энергоустановке с газификатором угля и газовой турбиной**
Wed-14 **$15^{\underline{05}}$ – $15^{\underline{25}}$** 17+3	***Сергей Иванович Нефедкин*** *BM Power/БИ ЭМ Пауэр* *г. Москва, Большой бульвар, 42с1, Инновационный центр Сколково* **Научно-прикладные задачи разработки энергосистем по базе PEM FC с открытым катодом для робототехнических устройств**
$15^{\underline{30}}$ – $17^{\underline{30}}$	***ЭКСКУРСИЯ*** ***Военно-технический музей*** ***Московская область, городской округ Черноголовка, село Ивановское***
$18^{\underline{00}}$ – $20^{\underline{30}}$	***БАНКЕТ*** ***(Ресторан «Иван»)***

«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ» **27 июня 2019 года, четверг**	
Thu-01 **9^{00} – 9^{30}** 25+5	***Юрий Анатольевич Добровольский*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* **Источники энергии на основе топливных элементов для транспорта и робототехники**
Thu-02 **9^{30} – 9^{55}** 20+5	***Елена Евгеньевна Ломонова*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)* *г. Москва, ул. Вавилова, д. 38* **Транспортные характеристики кристаллов твердых электролитов на основе диоксида циркония, легированных оксидами, иттрия, иттербия и церия**
Thu-03 **9^{55} – 10^{20}** 20+5	***Полина Анатольевна Рябочкина*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»)* *г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68* **Влияние локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов на основе диоксида циркония**
Thu-04 **10^{20} – 10^{40}** 17+3	***Николай Викторович Лысков*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* **Новые подходы к повышению эффективности катодных материалов ТОТЭ на основе купрата празеодима**
Thu-05 **10^{40} – 11^{00}** 17+3	***Антон Андреевич Федотов*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Использование расплавкарбонатных топливных элементов для утилизации свалочного газа**

$11^{\underline{00}} – 11^{\underline{20}}$	***КОФЕ-БРЕЙК***
Thu-06 **$11^{\underline{20}} – 11^{\underline{40}}$** 17+3	***Екатерина Алексеевна Агаркова*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Ионная проводимость, фазовый состав и локальная дефектная структура кристаллов твердых растворов системы ZrO_2-Gd_2O_3**
Thu-07 **$11^{\underline{40}} – 12^{\underline{00}}$** 17+3	***Алексей Витальевич Байков*** *Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова» (ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова»)* *г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2* **Исследование возможности создания гибридных авиационных двигателей с использованием топливных элементов для гражданской авиации**
Thu-08 **$12^{\underline{00}} – 12^{\underline{20}}$** 17+3	***Александр Николаевич Бузынин*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)* *г. Москва, ул. Вавилова, д. 38* **Пленочный электролит YSZ, полученный методом электронно-лучевого осаждения на несущем YSZ-NiO аноде ТОТЭ**
Thu-09 **$12^{\underline{20}} – 12^{\underline{40}}$** 17+3	***Олег Владимирович Пикалов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Токовые коллекторы с защитными никелевыми покрытиями в условиях катодной и анодной камер батарей ТОТЭ**
Thu-10 **$12^{\underline{40}} – 13^{\underline{00}}$** 17+3	***Алексей Игоревич Иванов*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Стабильность и функциональные свойства перовскитов $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ как катодных материалов ТОТЭ**
	ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ
$13^{\underline{00}} – 14^{\underline{00}}$	***ОБЕД***

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ ***25 июня 2019 года, вторник*** ***$17^{30} – 19^{00}$***	
Р-1	***Агапов Константин Владимирович*** *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Эффективность использования змеевикового теплообменного контура в баллоне с Me-H**
Р -2	***Агаркова Екатерина Алексеевна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Влияние состава и свойств исходных материалов на структурные и механические характеристики несущих анодных подложек для ТОТЭ планарной геометрии**
Р -3	***Агаркова Екатерина Алексеевна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* ***Контактный керамический клей для катодного электрода ТОТЭ***
Р -4	***Антонова Екатерина Павловна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Исследование кинетики электродных процессов совместным применением методов импедансной спектроскопии и изотопного обмена**
Р -5	***Вершинин Николай Федорович*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Измерение σ02 для сталей Crofer 22H (Германия), 08Х18Т1 (Россия), AISI 430 (Китай) при температурах 600-1000°C**

P -6	***<u>Вершинин Николай Федорович</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Разработка ультразвуковой установки мощностью 1.5 кВт для получения коллоидных растворов 8YSZ в альфа–терпинеоле**
P -7	***<u>Галицкая Елена Александровна</u>***[1,2,3] [1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* [2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* [3]*ООО «Инэнерджи»* *г. Москва, ул. Электродная, д. 12, стр. 1* **PEMFC electrodes with controlled water management**
P -8	***<u>Гамова Анастасия Алексеевна</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Исследование кинетики формирования электрического потенциала ТОТЭ с несущим анодом методами КР-спектроскопии и электрохимических измерений**
P -9	***<u>Елисеева Галина Максимовна</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Принципы обработки спектров комбинационного рассеяния света, полученных с границы электролит|анод в условиях работы ТОТЭ**
P-10	***<u>Елисеева Галина Максимовна</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Фазовая стабильность, транспортные и термомеханические свойства катодных материалов $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuBO_{5+\delta}$ (B = Fe, Co)**

P-11	***<u>Жигачев Андрей Олегович</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина» (ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»)* *г. Тамбов, Защитный переулок, д. 7* *[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* **The effect of yttria and ytterbia doping on phase stability and ionic conductivity of ScSZ solid electrolytes**
P-12	***<u>Иванов Алексей Игоревич</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Спекаемость, транспортные и термомеханические свойства флюоритоподобных твердых растворов на основе Ce1-x-yLaxPryO2-δ**
P-13	***<u>Истакова Ольга Ивановна</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., пр-т. Академика Семенова, д. 1* **Получение электроактивных полимерных материалов на основе порфина с центральными ионами переходных металлов и их каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода**
P-14	***<u>Дарья Андреевна Крайнова</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Физико-химические свойства и стабильность алюмосиликатных стеклогерметиков для ТОТЭ**

P-15	***Климова Мария Андреевна*** *[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* *[2]PBM Power/БИ ЭМ Пауэр* *г. Москва, Большой бульвар, 42с1, Инновационный центр Сколково* **Исследование составляющих напряжения топливного элемента PEM FC в «критических» режимах работы**
P-16	***Коврова Анастасия Игоревна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Влияние состава и толщины субмикронных слоев $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{2-\delta}$ (R=Y, Sm, Tb) на электрохимические свойства границы YSZ / $La_2NiO_{4+\delta}$**
P-17	***Когтенкова Ольга Александровна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Зернограничные фазовые переходы смачивания в высокохромистых сталях**
P-18	***Колотыгин Владислав Андреевич*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Испытания $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ в качестве катодного материала высокотемпературных электролизеров**
P-19	***Кузнецов Сергей Владимирович*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Разработка конструкции лабораторной установки для тестирования планарных мембранно-электронных блоков твердооксидных топливных элементов**

P-20	***Лесничёва Алёна Сергеевна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Формирование и свойства несущих твердых электролитов на основе $LaScO_3$ для трубчатых протонно-керамических топливных элементов**
P-21	***Литвиненко Анастасия Игоревна*** *[1]ООО «Инэнерджи»* *г. Москва, ул. Электродная, д. 12, стр. 1* *[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" (НИЯУ МИФИ)* *г. Москва, Каширское ш., д. 31* **Анализ стоимости ключевых компонент топливных элементов на основе перфторированных сульфополимеров**
P-22	***Лосев Остап Геннадьевич*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* **Автономная гибридная энергетическая установка для инфраструктуры транспортных средств**
P-23	***Лысков Николай Викторович*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* **Формирование тонкопленочных газоплотных слоев твердого электролита $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ на пористых подложках из анодного оксида алюминия методом центрифугирования**
P-24	***Михалев Артем Игоревич*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* **Novel carbon-based support materials for polymer electrolyte fuel cells**

P-25	***<u>Михеев Илья Андреевич</u>*** *Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова, МИРЭА-Российский технологический университет* *г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78* **Физико-химические основы получения активных компонентов (Re, Ru) биметаллических катализаторов на матрице γ-Al_2O_3**
P-26	***<u>Никонов Алексей Викторович</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106* **Исследование $Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (x=0, 0.2, 0.3; y=0.2, 0.5) в качестве катодных материалов ТОТЭ**
P-27	***<u>Осинкин Денис Алексеевич</u>***[1,2] [1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* [2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»* *г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19* **Механизм окисления CO на $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ аноде твердооксидных топливных элементов**
P-28	***<u>Осинкин Денис Алексеевич</u>*** [1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* [2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»* *г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19* **Тонкослойные несущие электролиты на основе оксида циркония для высокотемпературных электрохимических устройств**

P-29	***<u>Павздерин Никита Борисович</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106* **Влияние допирования кобальтом на характеристики катодного материала La_2NiO_4**
P-30	***<u>Пикалов Олег Владимирович</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Влияние легирующих добавок на удельное поверхностное сопротивление токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов из ферритных хромистых сталей марок AISI 430, 12Х17 и 08Х18Т1**
P-31	***<u>Пикалов Олег Владимирович</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Окисление токовых коллекторов из Crofer22H с никелевыми защитными покрытиями в условиях анодной камеры твердооксидных топливных элементов**
P-32	***<u>Поротникова Наталья Михайловна</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Обмен с поверхностью и диффузия кислорода в никелитах лантаноидов**
P-33	***<u>Пушкарева Ирина Викторовна</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* *[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Проведение теоретических исследований по оптимизации состава и структуры МЭБ обратимого топливного элемента и его компонентов**

P-34	***<u>Самойлов Александр Валерьевич</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Катализаторы, используемые в риформере для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов**
P-35	***<u>Серебриников Леонид Вадимович</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* *[2]ООО «НИЦ ТОПАЗ»* *г. Москва, Сколково, д. 42* **Моделирование вольт-амперной характеристики топливного элемента с твердым полимерным электролитом**
P-36	***<u>Синицын Виталий Витальевич</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки* *Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)* *г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* *[2]ООО «Инэнерджи»* *г. Москва, ул. Электродная, д. 12, стр. 1* **NMR Studies of Proton-exchange Membranes in Wide Temperature and Humidity Ranges**
P-37	***<u>Соловьев Максим Александрович</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* *[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Электрокатализаторы с носителем на основе графеноподобных материалов для топливных элементов с ТПЭ**

P-38	***<u>Спасов Дмитрий Дмитриевич</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* *[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Pt-utilization caused by an accelerated stress testing for electrocatalysts with tin dioxide coating**
P-39	***<u>Спасов Дмитрий Дмитриевич</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* *[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Электрохимический синтез нанокатализаторов на основе Ni-Mo для реакции выделения водорода**
P-40	***<u>Спасов Дмитрий Дмитриевич</u>*** *[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"* *г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1* *[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (НИУ МЭИ)* *г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14* **Experimental investigation of changes in membranes morphology and microstructure under freeze-thaw cycles for PEMFCs**
P-41	***<u>Фарленков Андрей Сергеевич</u>*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)* *г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20* **Термодинамика и кинетика растворения водорода в протонпроводящих оксидах на основе скандата лантана**

P-42	***Ципис Екатерина Викторовна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Redox behavior and ionic conductivity of Al-doped $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$**
P-43	***Ципис Екатерина Викторовна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Thermomechanical and transport properties of Sr-doped $La_{1-y}CoO_{3-\delta}$**
P-44	***Черкасов Алексей Михайлович*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **«Холодное» аэрозольное осаждение в вакууме как перспективный метод формирования тонкопленочного твердого электролита твердооксидных топливных элементов**
P-45	***Яловенко Дмитрий Владимирович*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2* **Оптимизация структуры катодного электрода для ТОТЭ, изготовленных методом совместного спекания электродов при повышенных температурах**
P-46	***Писарева Анна Владимировна*** *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)* *г. Черноголовка, Московская область, пр-т. Академика Семенова, д. 1* **Протонпроводящие полимерные электролиты на основе поливинилового спирта и ароматических сульфокислот**
P-47	***Мороз Александр Валентинович*** *ЧТУП «ИлПа Тех»* *Республика Беларусь, г. Минск, ул. Уманская, д. 54* **Оборудование Bio-Logic для электрохимических исследований и тестирования источников тока**

Разработка комплексной научно-технической программы по распределенной генерации и место электрохимических технологий в ней

С.П. Филиппов

Институт энергетических исследований (ИНЭИ) РАН,
Нагорная ул., д 31, к.2, Москва, 117186

Development of complex scientific and technical program for distributed generation and place of electrochemical technologies in it

S.P. Filippov

Energy Research Institute of RAS, Moscow, Nagornaya st., 31, k.2, 117186

e-mail: fil_sp@mail.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.87

В последнее десятилетие во всем мире наблюдается активное развитие распределенной генерации (РГ). Мощный импульс данному процессу придал прогресс в разработке высокоэффективных электрогенерирующих установок малой мощности, в частности, использующих повсеместно доступные возобновляемые источники энергии. Все более важным компонентом РГ становятся интеллектуальные микро-сети, создающие технологическую основу для эффективного управления электрогенерацией и спросом на электроэнергию.

Спрос на технологии РГ формирует, прежде всего, развитие территорий с низкой плотностью электропотребления и отсутствием или слабостью электроэнергетической инфраструктуры. В России на 2/3 территории страны отсутствует централизованное электроснабжение, а на 3/4 – нет централизованного (сетевого) газоснабжения. Это не только практически все северные и дальневосточные регионы, но и многие районы в Европейской части страны. Эти территории в своем большинстве характеризуется низкой плотностью электрических и тепловых нагрузок, отсутствием транспортной и энергетической инфраструктуры, суровыми климатическими условиями. Их хозяйственное освоение целесообразно на базе технологий распределенной генерации.

В общем случае под распределенной генерацией понимаются электрогенерирующие установки всех типов мощностью 25 МВт и менее, работающие автономно (децентрализованное электроснабжение) или в составе больших электроэнергетических систем (централизованное электроснабжение). Установки РГ могут использоваться а) в качестве основных источников электропитания потребителей, б) в целях вытеснения части централизованно поставляемой (покупной) электроэнергии, в) для покрытия пиковых электрических нагрузок и г) для резервирования электроснабжения.

Для реализации РГ могут применяться различные типы электрогенерирующих установок. В настоящее время широкое использование получили традиционные дизельные, газопоршневые и газотурбинные электростанции. Однако быстрое развитие электрохимических технологий может ускорить процесс проникновения в энергетику новых классов энергоустановок – топливных элементов и электрохимических аккумуляторов электроэнергии.

Достоинством энергоустановок с топливными элементами являются высокий электрический КПД (40-60%) и чрезвычайно низкие выбросы вредных веществ в окружающую среду, недостижимые на установках других типов сопоставимой мощности. Электрохимические аккумуляторы делают электроэнергию хранимым продуктом непосредственно у потребителей. Это меняет режимы работы

электрогенерирующих установок и электрических сетей. Совокупное применение электрохимических технологий и ВИЭ способно в принципе изменить парадигму развития электроэнергетики в регионах с низкой плотностью электрических нагрузок, которые в России занимают огромные территории.

Электрогенерирующие установки с топливными элементами пока очень дорогие по сравнению с традиционными техническими решениями, что объясняется во многом отсутствием их массового производства. Однако электрохимические технологии обладают большим потенциалом технического совершенствования и снижения стоимости. Реализация этого потенциала связана, во-первых, с интенсификацией научных исследований и разработок в данной области и, во-вторых, с организацией массового производства соответствующих материалов и компонентов оборудования и последующей роботизацией процесса сборки готовых изделий. Этому благоприятствует использование модульного принципа компоновки электрогенерирующих установок на базе топливных элементов, что позволяет унифицировать компонентную базу. Это также открывает возможности для удешевления технического обслуживания таких установок и снижения стоимости их «жизненного цикла».

Предполагается разработку новых передовых технологий вести в стране в рамках комплексных научно-технические программ полного инновационного цикла (КНТП). Основанием для разработки КНТП стала Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации, утвержденная Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г. №642. Формирование программ и проектов возложено на 7 Советов по приоритетным направлениям научно-технологического развития Российской Федерации, которые были созданы в 2018 г. Энергетика определена в качество одного из основных приоритетов. За разработку программ и проектов в данной области отвечает Совета по приоритетному направлению «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии» (Совет по энергетике).

В результате рассмотрения ключевых проблем развития отечественной энергетики на проведенных 9 заседаниях Совета по энергетике были рекомендованы для разработки следующие первоочередные программы:

1) «Распределенная энергетика на основе передовых технологий и цифровых систем» (КНТП «Распределенная энергетика»);

2) «Газотурбинные технологии нового поколения для энергетики» (КНТП «Новые газотурбинные технологии»);

3) Новые технологии добычи и глубокой переработки углеводородного сырья (КНТП «Углеводороды»);

4) Передовые технологии и материалы для ядерной энергетики (КНТП «Передовая ядерная энергетика»).

Проблемы развития в стране распределенной генерации и создания соответствующих технологий, в том числе электрохимических, были рассмотрены на заседаниях Совета: «Перспективные электрохимические технологии для распределенной энергетики» (18 октября 2018 г.), «Научно-технические проблемы развития цифровой энергетики» (29 ноября 2018 г.), «Перспективные технологии возобновляемой энергетики» (13 декабря 2018 г.), «Учет в КНТП «Распределенная энергетика» интересов развития агропромышленного комплекса России» (21 марта 2019 г., совместно с Отделением сельскохозяйственных наук РАН).

Представляется, что для ускорения разработки передовых энергетических технологий и быстрого решения сопутствующих сложных междисциплинарных и межотраслевых задач формат КНТП может оказаться очень удачным. Он предполагает объединение усилий фундаментальной и прикладной науки, бизнеса и органов

государственного управления в данной сфере. Конечным результатом выполнения программ и проектов должно стать создание отечественных технологий и продуктов, конкурентоспособных как на внутреннем, так и внешних рынках. Финансирование программ на условиях государственно-частного партнерства делает их потенциально интересными и для государства, и для бизнеса, и для науки. Государство получает ускоренное инновационное развитие отраслей экономики, бизнес – новые конкурентоспособные технологии и продукты, наука – конкретное воплощение своих компетенций и необходимое для этого ресурсное обеспечение. При этом имеющиеся риски разделяются между всеми участниками программы. Представляется целесообразным стимулировать активное участие бизнеса в реализации программ дополнительными государственными преференциями.

Эффективным может оказаться структурирование программ в виде совокупности взаимосвязанных проектов, обеспечивающих достижение конечных результатов. При этом проекты по форме организации выполнения могут быть достаточно самостоятельными. Получаемые в них результаты могут иметь самостоятельное коммерческое значение. Это существенно повышает гибкость программ, их привлекательность для бизнеса и финансовую устойчивость. Взаимосвязанность проектов и сроки их реализации в рамках программы должны увязываться «дорожной картой».

Различие между программами и проектами заключается в том, что программы предусматривают возможности выполнения фундаментальных исследований. Подготовку первых программ предполагает осуществить в течение 2019 г. с возможностью начала их выполнения с 2020 г. В 2019 г. предусматривается разработка отдельных проектов в рамках выбранных первоочередных программ. Проекты будут финансироваться в 2019-2020 гг. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», которая была утверждена Постановлением Правительства РФ № 426 от 21 мая 2013 г. и скорректирована в 2019 г.

Порядок отбора и формирования программ и проектов определен Постановлением Правительства Российской Федерации от 19 февраля 2019 г. № 162 «Об утверждении Правил разработки, утверждения, реализации, корректировки и завершения комплексных научно-технических программ полного инновационного цикла и комплексных научно-технических проектов полного инновационного цикла в целях обеспечения реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации». Он является многоступенчатым. Ключевая роль принадлежит Советам по приоритетам, которые рассматривают соответствующие заявки и формируют предложения по программам и проектам. Эти предложения направляются в Координационный совет и после согласования передаются в Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Министерство их согласует с Президиумом Совета при Президенте Российской Федерации по науке и образованию и направляет далее в Правительство Российской Федерации для принятия решения о разработке.

Разработка комплексных программ и проектов осуществляется ответственными исполнителями, в роли которых выступают соответствующие федеральные органы исполнительной власти. Разработанные программы и проекты подлежат обязательному согласованию с Советом по приоритетному направлению и затем представляются ответственным исполнителем в Правительство Российской Федерации для последующего утверждения актом Правительства Российской Федерации. После этого они получают финансирование и начинается их выполнение. Нормативными документами предусмотрен достаточно жесткий мониторинг хода реализации программ и проектов, достижения поставленных целей и эффективности расходования бюджетных средств.

Технологии топливных элементов как способ повышения энергоэффективности хозяйства страны

Попель О.С., Тарасенко А.Б

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, ул. Ижорская, д.13

Fuel cell technologies for energy efficiency increase strategy

Popel O.S., Tarasenko A.B

Join institute for High Temperatures, Izhorskaya Street №. 13/19, Moscow Russia

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.58

История водородной энергетики (за исключением специальных применений) во многом представляет собой череду взлетов и падений, вызванных как запросом на более эффективную и экологически чистую энергетику, так и давлением со стороны конкурирующих технологий. Существенным является вопрос собственно получения водорода, являющегося базовым топливом для большинства систем на основе топливных элементов. Как известно, водород не является ископаемым сырьем, и может быть получен двумя основными способами – переработкой углеводородов и электролизом.

При этом оба способа обычно вызывают некоторое отторжение у специалистов традиционной энергетики. Первый - в силу дополнительных преобразований топлива с дополнительными капитальными затратами и затратами энергии, а также определенных экологических проблем, так как одним из продуктов реакций является CO (1), который затем либо окисляется до CO_2, либо должен быть утилизирован.

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (1)$$

Второй способ - в силу высоких материальных и энергетических затрат. В этой связи конкуренция, прежде всего с газотурбинными и газопоршневыми установками с одной стороны, и с электрохимическими накопителями энергии всегда будет достаточно острой, учитывая постоянное совершенствование этих технологий.

Вместе с тем, в стране и в мире существует ряд проблем, которые могли бы быть решены преимущественно с использованием водородных технологий. Первая ниша связана с работой хлорных производств и производством ацетилена, где водород является побочным продуктом. В стране насчитывается 5 крупных производителей хлора и каустика, за 2018 г произведено 437 980 т хлора [1], что, учитывая особенности электрохимических методов его производства, означает также производство 274165 тыс. $м^3$ водорода с малой долей примесей или 457 000 МВтч электрической энергии, которая могла бы быть выработана из него с использованием топливных элементов. В настоящее время в российских условиях сбросной водород утилизируеся сжиганием в силу своей химической активности, взрывоопасности и летучести. Он мало пригоден в качестве топлива для тепловых машин в силу малой детонационной стойкости и водородного охрупчивания материалов [2]. В то же время за рубежом активно ведутся работы по использованию сбросного водорода в качестве топлива для топливных элементов, что особенно актуально, учитывая высокую энергоемкость хлорных производств и цены на электрическую энергию в Европе. Компания Nedstack (Нидерланды) реализовала ряд проектов установок мощностью от 100 кВт до 2 МВт на основе топливных элементов с твердым полимерным электролитом в Китае и Европе [3, 4]. Представляется, что массовое использование топливных элементов для рекуперации энергии в данной нише могло бы обеспечить рынок сбыта

приблизительно в 50 МВт отечественным производителям подобных систем и дать серьезный импульс развитию их производства.

Еще одной больной темой современного российского жилищно-коммунального хозяйства являются коммунальные отходы. По состоянию на 2018 г критическая ситуация, связанная с массовыми жалобами населения прилегающих населенных пунктах сложилась на трех полигонах в Московской области – Кучино (Балашихинский район), Алексинский карьер (Клинский район) и Ядрово (Волоколамский район) [5]. Наибольший накал страстей имел место на полигоне Ядрово, где произошел несанкционированный митинг местного населения. В настоящий момент на всех трех полигонах ведутся работы по укрытию тела полигона изолирующим материалом и бурению скважин для выделения и сбора свалочного газа, который затем сжигается в высокотемпературном факеле. В дальнейшем планируется использование газопоршневых установок для выработки тепловой и электрической энергии, однако, учитывая социально-экологические аспекты вопроса, даже применение этой технологии может вызвать протесты населения. Более уместным смотрится использования электрохимических генераторов на расплав-карбонатных топливных элементов, в которые, в силу особенностей электролита, встроена система улавливания углекислого газа, что способно обеспечить работу энергоустановки практически с нулевыми выбросами. Рабочие температуры как расплав-карбонатных, так и твердоксидных топливных элементов, недостаточны для образования оксидов азота, в то время как эта проблема характерна для тепловых двигателей (то есть газотурбинных и газопоршневых установок). В одной из зарубежных статей по вопросу использования высокотемпературных топливных элементов на загрязненном водороде рассматривается вопрос создания гибридной системы из твердоксидных и расплав-карбонатных топливных элементов, в которой последние ориентированы на дожиг топлива и улавливание CO_2 [6]. Таким образом, повышенная экологичность решений на топливных элементах при некотором стимулировании внедрения данной технологии со стороны государства могла бы обеспечить большие объемы рынка сбыта высокотемпературных топливных элементов – оценки валового энергетического потенциала представлены в таблице 1 [7].

Таблица 1. Оценка валового энергетического потенциала коммунальных отходов в РФ.

Энергосодержание твердых бытовых отходов				Энергосодержание осадков сточных вод		
Всего , тыс. тут/год	Энергосодержание ТБО, т.у.т./т (Влажность 50%)	Нормы образования ТБО, кг/чел в сутки	Численность населения, тыс. чел	Всего , тыс. тут/год	Энергосодержание ОСВ, т.у.т./человека в год (Влажность 75%)	Численность населения, тыс.чел
12430	0,2	1,2	141894	965	0,0068	141894

Также следует отметить, что кпд преобразования энергии свалочного газа в высокотемпературынх топливных элементах окажется выше, чем у тепловых двигателей, что позволит извлечь больше энергии с меньшим экологическим воздействием. Проблемой с экономической точки зрения остается высокая стоимость

самих электрохимических генераторов и необходимость более глубокой очистки газа [8], что и требует субсидирования направления за счет государства, по крайне мере, на этапе пилотных проектов масштабирования производства.

Таким образом, в стране существуют достаточно емкие ниши, в которых внедрение топливных элементов выглядит вполне адекватным, а в случае со сбросным водородом – безальтернативным. И эти ниши связаны не столько с водородной энергетикой, сколько с повышением энергоэффективности. При этом, в отличие от портативной и транспортной водородной энергетики, проблема источника топлива в данных нишах практически отсутствует, имеются только вопросы, связанные с очисткой газов.

Литература

[1] Web-сайт консальтинговой компании Alto Consulting Group, Обзор «Рынок хлора. Текущая ситуация и прогноз 2019-2023 гг.», https://alto group.ru/otchot/marketing/372-rynok-xlora-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg.html, дата обращения 23.04.2019 г.

[2] Taku Tsujimura, Yasumasa Suzuki, «Development of a large-sized direct injection hydrogen engine for a stationary power generator», International Journal of Hydrogen Energy 44(22), pp.11355-11369(2019)

[3] Giulio Guandalinia, Stefano Forestia, Stefano Campanaria, Jorg Coolegemb, Jan ten Have, «Simulation of a 2 MW PEM Fuel Cell Plant for Hydrogen Recovery from Chlor-Alkali Industry» Energy Procedia 105, pp.1839–1846; (2017).

[4] Takahide Haneda, Atsushi Akisaw, «Technological assessment of PEFC power generation system using by-product hydrogen produced from a caustic soda plan», International journal of hydrogen energy, V.42, pp. 3240-3249 (2017)

[5] Web-сайт ГУ МЧС по МО, http://50.mchs.gov.ru/operationalpage/digest/item/8025481/, дата обращения 17.04.2019 г.

[6] Samiran Samanta, SudipGhosh, «Techno-economic assessment of a repowering scheme for a coal fired power plant through upstream integration of SOFC and downstream integration of MCFC» International Journal of Greenhouse Gas Control V.64, pp 234-245 (2017).

[7] Андреенко Т.И., Габдерахманова Т.С., Данилова О.В., Ермоленко Г.В., Киселева С.В., Колобаев М.А., Коломиец Ю.Г., Медведева Е.А., Нефедова Л.В., Попель О.С., Рафикова Ю.Ю., Фрид С.Е., Шакун В.П., и др. «Атлас ресурсов возобновляемой энергии на территории России » ВШЭ – ОИВТ РАН – МГУ им. М.В. Ломоносова – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 160 с(2015).

[8] Arnold, M., Reduction and Monitoring of Biogas Trace Compounds. VTT RESEARCH NOTES 2496. < http://www.vtt.fi/publications/index.jsp >.

Катализаторы и каталитические процессы для получения водородсодержащего газа для питания топливных элементов

В.А.Собянин[1], С.Д. Бадмаев[1,2], В.Д. Беляев[1,2,3], В.А. Кириллов[1,2,3], М.В. Конищева[1,2], А.В. Куликов[1,3], А.А. Печенкин[1,2], Д.И. Потемкин[1,2], В.Н. Рогожников[1], П.В.Снытников[1,2,3]

[1]Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
[2] Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2
[3]ООО «УНИКАТ», 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Catalysts and catalytic processes for the production of hydrogen-containing gas for fuel cells feeding

V.A.Sobyanin[1], S.D. Badmaev[1,2], V.D Belyaev[1,2], V.A. Kirillov[1,2,3], M.V. Konischeva[1,2], A.V. Kulikov[1,3], A.A. Pechenkin[1,2], D.I. Potemkin[1,2], V.N. Rogozhnikov[1], P.V. Snytnikov[1,2,3]

[1]Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5
[2] Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, St.Pirogova, 2
[3] «UNICAT» LLC, 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5

e-mail: sobyanin@catalysis.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.15

В большинстве научно-исследовательских работ, выполненных за последние 20 - 25 лет, ожидалось, что на момент начала массового использования топливных элементов инфраструктура по снабжению топливом (водородом) будет уже в основном создана, отлажена логистика: будет доступно достаточное количество водородных заправок, решены проблемы по длительному хранению необходимых (с точки зрения конечного потребителя) количеств водорода. Но эти прогнозы, к сожалению, оказались чрезмерно оптимистичными. Даже использование имеющейся и активно развиваемой инфраструктуры транспортировки и потребления природного газа на данный момент оказывается недостаточно для удовлетворения нужд массового потребления.

Именно поэтому все мировые научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой энергоустановок на основе топливных элементов, проявляют интерес к использованию основных топлив с высокой энергетической плотностью, удобных для хранения и транспортировки: природный газ, сжиженный углеводородный газ, бензин, авиационный керосин, дизельное топливо, метанол, этанол, диметиловый эфир и другие более «экзотические» топлива (аммиак, диметоксиметан, муравьиная кислота, формальдегид). Стоит отметить, что в сравнении с другими доступными на сегодняшний день технологиями хранения водорода, у углеводородных топлив на единицу объема содержится наибольшее количество водорода [1].

Вышеперечисленные топлива не могут напрямую окисляться в анодном пространстве ТЭ, так как инертны при низких температурах, а при высоких температурах могут инициировать зауглероживание электрода и выход ТЭ из строя. Поэтому топливо сначала подвергают конверсии в водородсодержащий газ, который далее окисляется в ТЭ. В зависимости от типа топливных элементов в качестве топлива может использоваться водород с различной степенью содержания CO и CO_2. Отдельно отметим, что серосодержащие соединения являются ядом для всех типов ТЭ, поэтому топлива должны подвергаться очистки от серы на стадии их производства или

получения водорода. Процессы сероочистки жидкого и газообразного топлива достаточно хорошо разработаны и применяются в промышленности.

Для получения синтез-газа могут быть использованы процессы паровой конверсии (ПК), автотермического реформинга (АТР) и парциального окисления (ПО) топлив. Наиболее эффективным процессом является ПК углеводородов и спиртов, которая проводится при температурах от 300 до 800 °С в избытке воды (мольное отношение H_2O/C = 3-5) и позволяет получать максимальное количество водорода. Однако, ПК требует подвода значительного количества тепла для осуществления реакции, испарения воды и подогрева водяного пара, а также системы водоподготовки. Поэтому ПК в основном рассматривают для применения в стационарных приложениях.

Для мобильных и автономных приложений, блок получения синтез-газа должен быть компактным, высокопроизводительным, и быть максимально водонезависимым. Поэтому для мобильных систем интерес представляют процессы ПО и АТР. Полученный таким образом синтез-газ может быть использован в качестве топлива в твердооксиданых топливных элементах (ТОТЭ).

Для применения с протонобменными мембранными топливными элементами (ПОМТЭ) требуется проведение глубокой очистки от монооксида углерода. Для этого проводят реакцию паровой конверсии CO. На выходе из реактора кроме водорода, реформат обычно содержит ~20 об.% CO_2, ~10 об.% H_2O и ~0.5−2 об.% CO. Такая смесь уже может использоваться для питания высокотемпературных ПОМТЭ (рабочая температура которых составляет 160-190 ^{o}C). Для низкотемпературных ПОМТЭ, работающих при 80-120°С, моноксид углерода в таком количестве является ядом для анода топливного элемента. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от CO, снижая его концентрацию до уровня менее, чем 10 ppm.

В работе обсуждаются новые подходы по приготовлению структурированных катализаторов, конструкции реакторов и каталитических горелочных устройств, входящих в состав топливных процессоров, особенности проведения процессов получения водородсодержащего газа из углеводородов, спиртов и эфиров для питания топливных элементов различных типов. В данной работе также представлены результаты исследования каталитических способов очистки реформата от CO на примере избирательного окисления и селективного метанирования CO.

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.

Благодарность

Работы в области очистки водородсодержащих смесей от CO были выполнены в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710088-0).

В части проведения работ по парциальному окислению углеводородов, спиртов и эфиров работы были выполнены при финансовой поддержке Российского научного Фонда, Проект № 17-79-30071.

Литература

[1] D. Shekhawat, D.A. Berry, J.J. Spivey, “Introduction to Fuel Processing”, *Fuel Cells Technol. Fuel Process.*, Elsevier, pp. 1–9 (2011).

HySA Systems Prototype Development and Demonstration Activities

V. Linkov, M Lototskyy, A Parsons, B Bladergroen, S. Pasupathi

HySA Systems Competence Centre, South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC), University of the Western Cape,
Private Bag X17, Bellville, Cape Town, South Africa

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.4

HySA Systems is a Center of Competence for Technology Validation and Systems Integration on hydrogen and fuel cell technology (HFCT), located at the South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC), University of the Western Cape (UWC). HySA Systems is part of a long-term (15-year) Hydrogen and Fuel Cell Technologies (HFCT) Research, Development, and Innovation (RDI) strategy, which officially was launched in September 2008 by the Department of Science and Technology (DST) in South Africa.

The main objective with HySA Systems is to (i) develop hydrogen and fuel cell systems, prototypes and products, (ii) perform technology validation and system integration and (iii) focus on system oriented material research in two key HySA-programmes: (1) Hydrogen Fuelled Vehicles (HFV) and (2) Metal hydride based technologies relevant to hydrogen economy. One of the principal objectives for HySA Systems is to establish long-term collaborations with industrial partners, including technology development, engineering and manufacturing companies in South Africa and the rest of the world involved in Hydrogen and Fuel Cell Technologies.

HySA Systems has developed several prototype fuel cell systems, including a 1kWe fuel cell combined heat and power (FC-CHP) system, a 2.5 kW backup power system, a 3 tonne fuel cell forklift containing hybrid metal hydride hydrogen storage, a 3.2 kW FC system for installation in a rural school, to name a few. Currently HySA Systems is busy integrating an advanced local power module which is a fit in solution for forklifts together with an industry partner, HFC range extender scooter for South African Post Office etc. The results from the prototype systems will be presented and discussed.

Развитие автономной энергетики в рамках Арктической программы МФТИ

Ю.В.Васильев[1], **Д.А.Агарков**[1,2], **С.И.Бредихин**[1,2], **Н.А.Ерина**[1], **Ю.И.Кудряшов**[1], **Т.Л.Кулова**[1], **В.М.Негримовский**[1], **В.Г.Николаев**[1], **И.Л.Озерных**[1], **В.А.Кривченко**[1]

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

Development of autonomous power engineering for MIPT Arctic program

Yu.V.Vasiliev[1], **D.A.Agarkov**[1,2], **S.I.Bredikhin**[1,2], **N.A.Erina**[1], **Yu.I.Kudryashov**[1], **T.L.Kulova**[1], **V.M.Negrimovskiy**[1], **V.G.Nikolaev**[1], **I.L.Ozernikh**[1], **V.A.Krivchenko**[1]

[1]*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudniy, Institutskiy lane, 9*
[2]*Instituite of Solis State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan str., 2*

e-mail: vasiliev_george@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.66

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 с 2017 года занимается вопросами энергоснабжения обитаемых и необитаемых опорных пунктов в Арктическом регионе Российской Федерации. Общая концепция организации энергетической системы показана на рисунке 1.

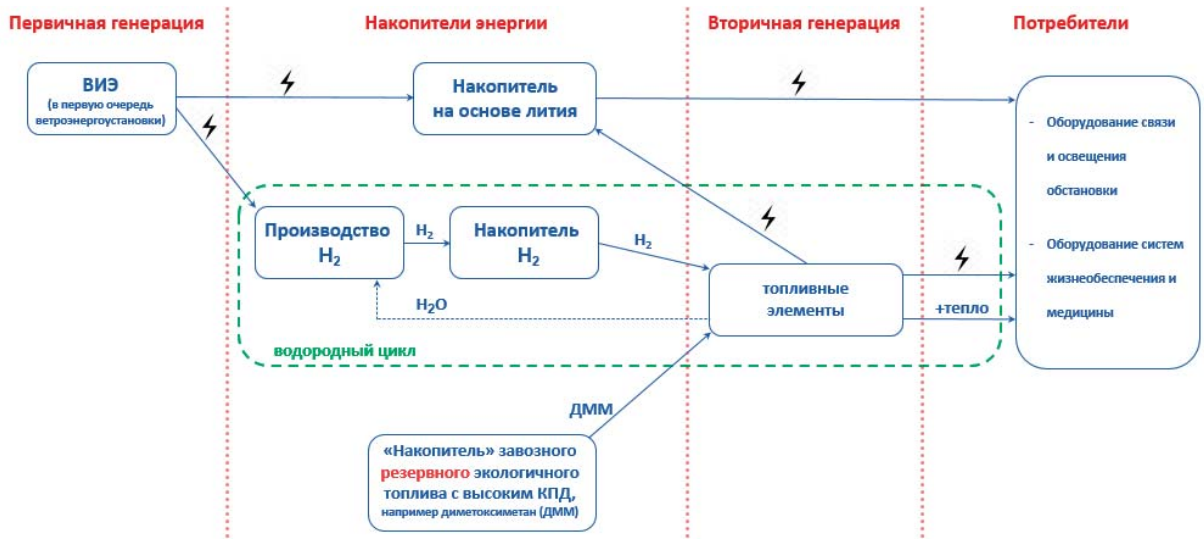


Рисунок 1 – общая концепция организации автономной энергетической системы для опорного пункта в Арктическом регионе России

В рамках текущей концепции системы энергоснабжения предполагается значительное снижение завода топлива вплоть до полного отказа от него и автономного энергоснабжения за счет использования возобновляемых источников энергии, в первую очередь – ветроэнергоустановок. 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 и хранение 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 различных формах: компримированный вид, металлогидриды.

Вторичная генерация электроэнергии и тепла во время ветровых штилей и штормов будет реализована на базе технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), 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-пертнеров, 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.

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 Вт·ч/кг) и увеличенным ресурсом;
- применение взаимозаменяемых комплектующих российского производства с высокой степенью унификации.

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 ИФТТ 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.

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 rate;
- 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.

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).

Водородно-кислородный электрохимический генератор малой мощности на щелочных топливных элементах

Д.Г. Кондратьев, А.С. Стихин, В.И. Матренин, Зарубин А.Н., Большаков К.Г. Щипанов И.В.

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

Hydrogen-oxygen electrochemical generator of low power on alkaline fuel cells

D.G. Kondratyev, A.S. Stikhin, V.I. Matrenin, Zarubin A.N., Bolshakov K.G., Shipanov I.V.

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

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.42

В ООО «НПО Центротех» при разработке электрохимических генераторов тока на щелочных топливных элементах всегда стояла задача упрощения и облегчения пневмогидравлической схемы (ПГС) всей энергоустановки с целью снижения её массы и габаритных размеров. Классическая разработанная ПГС ЭХГ «Фотон» предполагала обеспечение во всем диапазоне нагрузок термостабилизацию, на заданном уровне температуры, как батареи топливных элементов (БТЭ), обеспечивающей токогенерацию, так и влагоотделителя-конденсатора (ВД), необходимого для конденсации из циркулирующей паро-водородной смеси (ПВС) нарабатываемой в БТЭ воды. Устойчивый режим работы ЭХГ требует сохранения баланса по теплу и массе воды в ЭХГ. С этой целью используются потоки теплоносителя и парогазовой смеси, протекающие через узлы ЭХГ.

На рисунке 1 представлена упрощенная классическая структурная схема ЭХГ «Фотон». На схеме указаны температуры в различных точках схемы и водяные эквиваленты (расходы), создаваемые насосами (Н1, Н2), а также в трассах с переменными расходами теплоносителей Δw1, Δw2, Δw3, w2–Δw2, w1–Δw1.

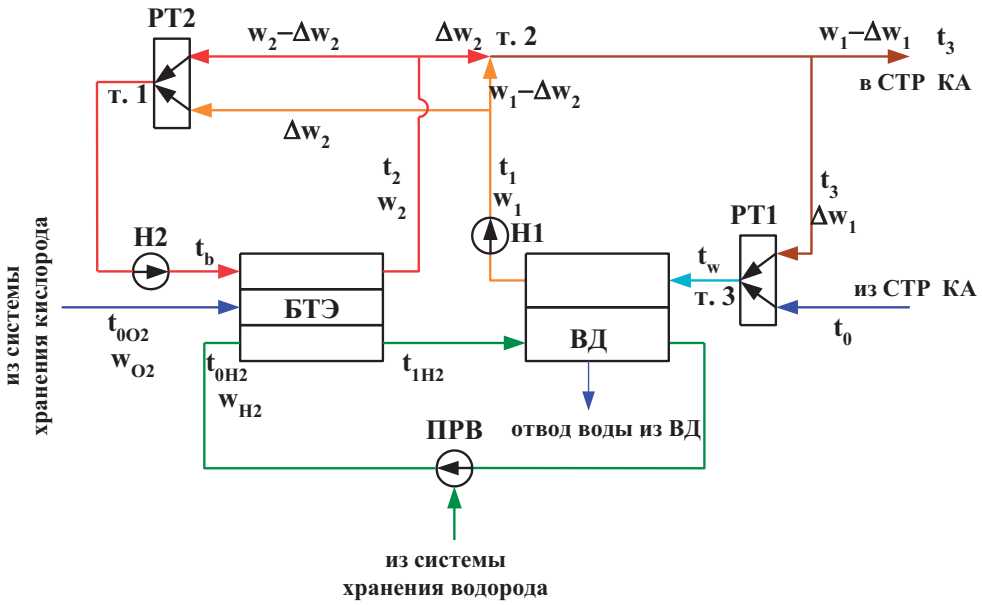


Рисунок 1 Упрощенная структурная схема ЭХГ. (Обозначения на рисунке: Н1, Н2 – насосы теплоносителя, ПРВ – побудитель расхода водорода, РТ1, РТ2 – регуляторы температуры, БТЭ – батарея топливных элементов, ВД – влагоотделитель).

Образующаяся на водородном электроде вода испаряется в поток циркулирующего водорода, конденсируется во влагоотделителе ВД и через регуляторы перепада давления отводится наружу. Циркуляция водорода осуществляется с помощью струйного насоса ПРВ. По датчику $\mathbf{t_w}$ с помощью регулятора температуры РТ1 поддерживается заданная температура теплоносителя на входе в ВД. Регулятор температуры РТ2 поддерживает заданную температуру теплоносителя на входе в БТЭ. Насосы Н1 и Н2 создают заданные расходы теплоносителей в «холодном» и «горячем» контурах.

Стационарные кривые затопления (СКЗ), характеризующие выходное напряжение единичного ТЭ от электролитосодержания которое задается разностью температур БТЭ и ВД и их изменение во время ресурсной работы представлены на рисунках ниже.

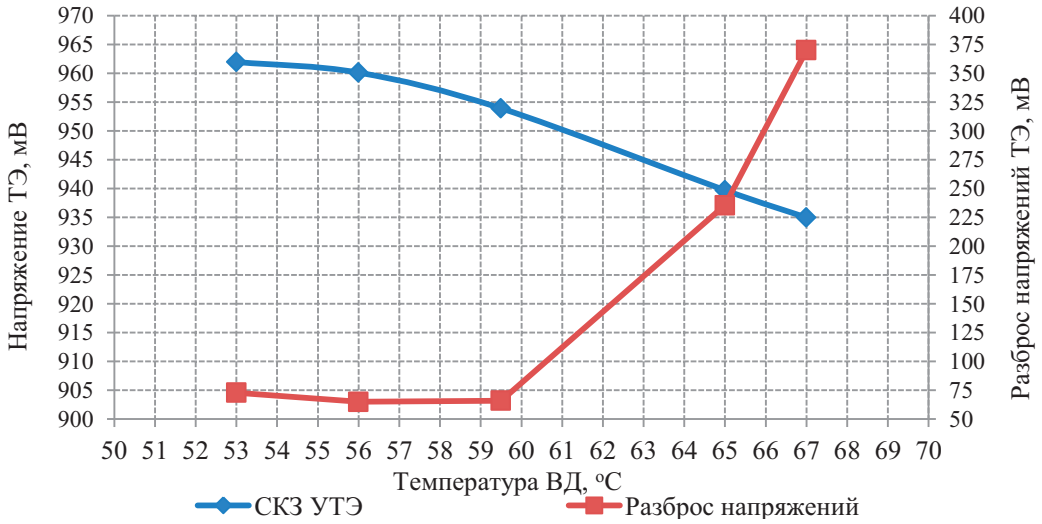
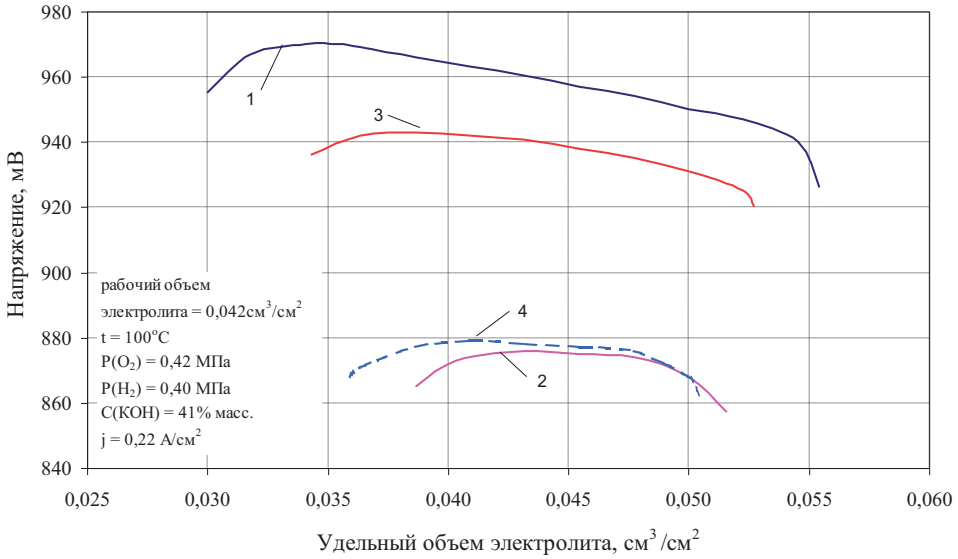


Рисунок 2. Стационарная кривая затопления и разность между наибольшим и наименьшим значением напряжения ТЭ. (СКЗ усреднённого ТЭ (разброс напряжений 120 ТЭ) при давлении кислорода 4,3 ати, давлении водорода 4,2 ати, температуре БФЭ 99°С, плотности тока 308 мА/см^2, кратности циркуляции водорода 14).



1. Исходная стационарная кривая затопления (СКЗ).
2. Через 5000 часов работы.
3. Через 5000 часов работы и перезаправки чистым электролитом.
4. После восстановления состава электролита, соответствующего 5000 часам работы.

Рисунок 3. Зависимость напряжения ЩТЭ от электролитосодержания при плотности тока 220 мА/см^2.

Представленная схема обеспечивает требуемый отвод из нарабатываемой в БТЭ воды и её конденсацию во влагоотделителе. Ключевым фактором работоспособности ЭХГ является поддержание температур БТЭ и ВД на заданном уровне.

При проектировании ЭХГ малой мощности (с полезной нагрузкой до 1000 Вт) схему возможно существенно упростить. Такие источники тока имеют большие перспективы использования во многих областях техники, где требуются автономные источники энергии. Интерес к ЭХГ малой мощности связан с их высоким уровнем плотности энергии, что позволяет заменить ими такие источники энергии, как малые аккумуляторные батареи и малые дизель-генераторы.

В случае ЭХГ малой мощности существует возможность упростить конструкцию ЭХГ за счёт отказа от теплообменника (ТО) и контура теплоносителя (ТН), когда баланс по теплу и воде в ЭХГ поддерживается только потоком ПВС. Схема ЭХГ без ТО и контура ТН приводится на рисунке ниже.

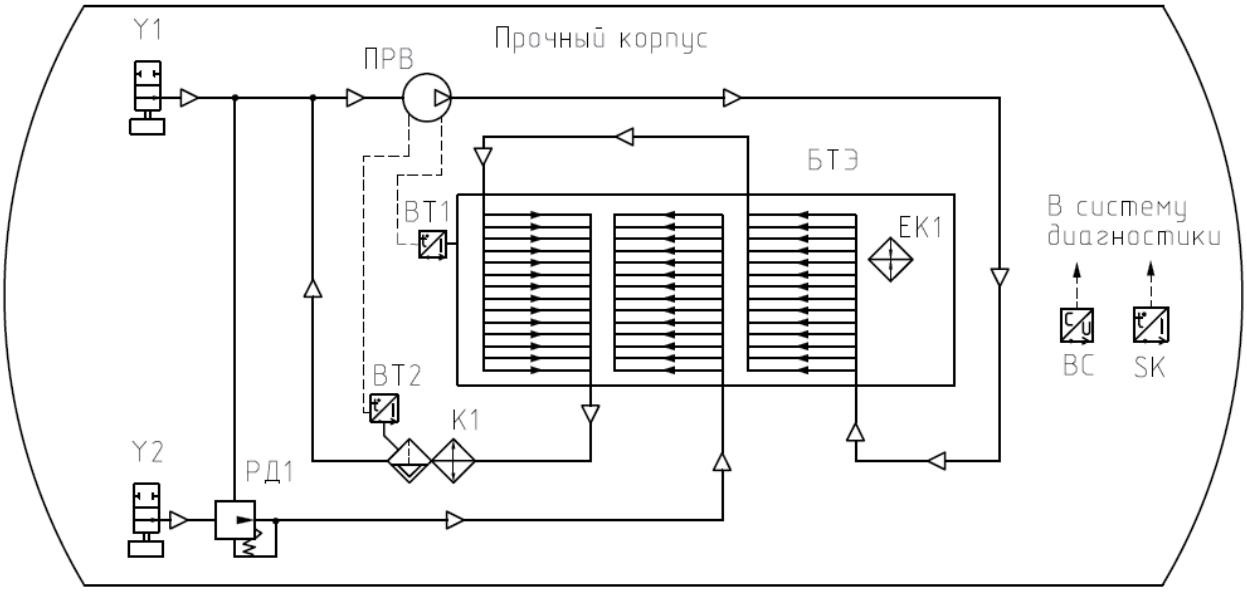


Рисунок 4. ПГС водородно-кислородного ЭХГ малой мощности. (ПРВ – побудитель расхода водорода, РД1-регулятор давления, К1 – теплообменник-конденсатор, ВТ-датчик температуры, ЕК1-нагреватель электрический).

Требуемый баланс по теплу и воде в предлагаемой схеме ЭХГ поддерживается за счёт регулирования объёмного расхода парогазовой смеси в зависимости от текущих значений: температуры БТЭ; температуры К1; силы тока через ТЭ в БТЭ.

Поток ПВС циркулирует между К1 и БТЭ с целью удаления избытка тепла и массы воды из БТЭ. В К1 происходит охлаждение потока ПВС с конденсацией паров воды, которая далее хранится в слое на нижней стенке К1. В БТЭ происходит нагрев и увлажнение потока ПВС. Давление в водородном и кислородном контурах поддерживается регулятором давления РД1.

Катализаторы восстановления кислорода в щелочной среде на основе оксидов 3d-металлов

С.Я. Истомин

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, строение 3

Oxygen reduction reaction catalysts in alkaline media based on 3d-metal oxides

S.Ya. Istomin

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1/3 Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russia

e-mail: isserge71@gmail.com

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.37

The oxygen reduction reaction (ORR) rate affects greatly the efficiency of both high- and low-temperature fuels cells. This is because it proceeds in multiple steps with the formation of various intermediate products and resulted in high overvoltage [1]. In the low-temperature fuel cells like proton-exchange membrane (PEMFC) or alkaline fuel cells (AFC), catalysts are used to accelerate the rate of ORR at the cathode. It is well-known that in alkaline media ORR is faster in comparison with acidic one, see e.g. [2,3]. Thus, various 3d-metal oxides can be used as catalysts for ORR in alkaline media.

ABO_3 oxides, where A – large rare-earth and/or alkaline-earth cations and B – 3d-metal cation, with the perovskite structure have been widely studied as ORR catalysts in alkaline solution. Several descriptors, which can be used for rational design of new effective catalysts for ORR, have been proposed [4]. Among various 3d-metal perovskites, manganates with Mn in oxidation state close to +3 have showed the highest ORR activity [5].

Recent study of various Mn-containing compounds like α-Mn_2O_3, β-MnO_2, α-MnOOH, Mn_3O_4, $LaMnO_3$ has revealed the highest ORR activity of α-Mn_2O_3 with the bixbyite crystal structure [6]. Correlation between ORR activity and Mn^{4+}/Mn^{3+} surface red-ox potential has also been established (the higher the potential, the higher the activity), suggesting the latter as a new descriptor for the ORR electrocatalysis. It has been proposed that exceptionally high ORR activity of α-Mn_2O_3, which is only 4 times less than of Pt, is most likely due the peculiarities of the bixbyite crystal structure. The effect of partial replacement of Mn^{3+} by other cations in α-Mn_2O_3 together with modification of its crystal structure on ORR activity of prepared materials have been discussed.

References

[1]. E. Ivers-Tiffée, A.V.Virkar. In High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. (Eds S.C.Singhal, K.Kendall). Elsevier, Oxford, 2003. P. 229

[2]. K.-L. Hsueh, E.R. Gonzalez, S. Srinivasan, “Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: A rotating ring-disc electrode analysis”, *Electrochim. Acta*, vol.28, N5, 691-697 (1983)

[3]. B.B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovich, “Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect, *Electrochim. Acta*, vol.52, 2264-2271 (2007).

[4]. M. Risch, “Perovskite Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media”, *Catalysts*, vol. 7, N5, 154 1-31 (2017).

[5]. J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn "Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries", *Nat. Chem.*, vol. 3, N7, 546–550 (2011).
[6]. A.S. Ryabova, F.S. Napolskiy, T.Poux, S.Ya. Istomin, A. Bonnefont, D.M. Antipin, A.Ye. Baranchikov, E.E. Levin, A.M. Abakumov, G. Kéranguéven, E.V. Antipov, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, "Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction", *Electrochim. Acta,* 187, 161–172 (2016).

Водородное аккумулирование электроэнергии из возобновляемых источников

Б.П.Тарасов

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

Hydrogen storage of electricity from renewable sources

B.P.Tarasov

Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (IPCP RAS) Russian Federation, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov av., 1

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.93

В последние годы все больше внимания в мире уделяется возобновляемым источникам электроэнергии (ВИЭ): солнце, ветер, малые реки, морские приливы, биомасса, термальные воды и т.д. Однако для повышения эффективности работы электрогенераторов на ВЭИ необходимы аккумуляторы электроэнергии. Для таких целей перспективно применение водорода в качестве наиболее эффективного энергоносителя. Тогда при избытке электроэнергии из ВЭИ электролизом воды производится водород, при недостатке – окислением водорода кислородом в топливном элементе получают электроэнергию. Таким образом, составными частями водородного накопителя электроэнергии являются электролизный генератор водорода, система хранения водорода и блок топливных элементов.

В настоящее время известны три типа электролизных генераторов водорода, отличающихся составом электролита: раствор щелочи (ионы OH^-), протонпроводящая мембрана (ионы H^+) и твердооксидный (ионы O^{2-}). Самые распространенные щелочные электролизеры работают при температурах ниже 100°C и атмосферном давлении, но чувствительны к CO_2 из-за образования карбонатов при взаимодействии со щелочью. Электролизеры с твердым оксидным электролитом из ZrO_2 с добавкой Y_2O_3 работают при температурах 800–1000°C, поэтому необходим внешний источник тепла. Электролизеры с протонобменной мембраной типа Nafion работают при температуре окружающей среды. Имеется широкий спектр коммерческих электролизеров: с производительностью по водороду от 1 до 1000 л, с давлением водорода на выходе от 1 до 30 атм, с чистотой водорода выше 99,999%. Такие электролизеры наиболее удобны для создания систем водородного аккумулирования энергии.

Большой проблемой при использовании водорода в качестве энергоносителя является безопасное хранение и транспортировка водорода. Способ хранения водорода в сжиженном состоянии не подходит для водородного аккумулирования электроэнергии из ВИЭ из-за высоких требований техники безопасности и дороговизны. Наиболее простым способом является хранение газообразного водорода в легких композитных баллонах, а наиболее компактным и безопасным – хранение химически связанного водорода в виде металлических и «органических» гидридов (рис.1). Металлогидридный способ хранения водорода основан на обратимой реакции взаимодействия водорода с металлами, сплавами и интерметаллическими соединениями. В настоящее время в ИПХФ РАН разработано множество водород-аккумулирующих материалов (рис.2) и созданы на их основе разные типы металлогидридных аккумуляторов многократного действия (рис.3) [1-5].

Хранение водорода: варианты решения

- **В газообразном состоянии в композитных баллонах**

Характеристики	Коммерческий продукт	Разработки
Давление, бар	до 350	до 700
Удельный вес баллона, кг/л	0.3-0.5	0.15-0.20
Плотность H, масс. %	5-7	10.5-13.8
Объемная плотность H, г/л	14-18	22-40

- **в виде обратимых металлогидридов:**

$LaN_5 + 3{,}3\ H_2 \Leftrightarrow LaNi_5H_{6,6}$ (1,5 % H)

-50-+50°C, 1-100 атм

$Mg + H_2 \Leftrightarrow MgH_2$ (7,5 % H)

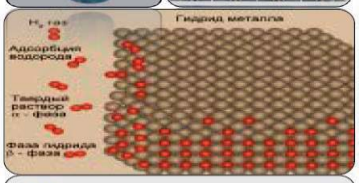
100-300°C, 1-5 атм

- **в виде обратимо гидрирующихся органических соединений:**

$C_6H_5CH_3 + 3\ H_2 \Leftrightarrow C_6H_{11}CH_3$ (7 % H)

Гидрирование: Pt/C, 10 атм, 180-220°C

Дегидрирование: Pd/C, 1 атм, 250-280°C



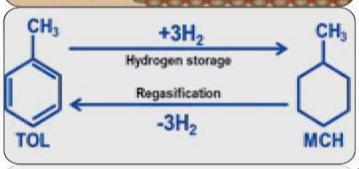
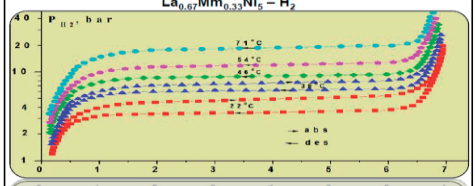


Рис.1. Варианты компактного хранения водорода.

Материалы для аккумулирования водорода ИПХФ РАН

Принцип действия	Материалы	Температура, °C	Количество H_2, мас.%
Обратимое гидрирование металлов, сплавов, композитов: $M + xH_2 \Leftrightarrow MH_{2x}$	$La(Mm)Ni_5$	-50 — 50	1.5
	TiFe	-30 — 50	1.8
	$(Ti,Zr)(Mn,Cr)_2$	-30 — 50	2.0
	Mg_2Ni	250 — 300	3.6
	Mg-La-Ni	250 — 300	5.5
	Mg-Mm-Ni	250 — 300	5.5
	Mg	300 — 350	7.6
	Mg + 5%C	300 — 350	7.3
	Mg + 5%Ni	300 — 350	7.3
	$La(Ce)Ni_5$	-50 — 50	1.5
	$La(Mg)Ni_3$	-50 — 50	1.8
	Ti_2Fe	0 — 500	3.0
	89Mg-11Ni	250 – 300	5.5
	Mg-5%ГПМ	250 – 300	7.3
	Mg-5%Ni/ГПМ	250 – 300	7.3



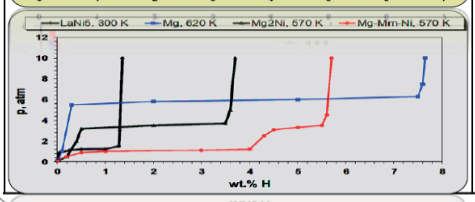


Рис.2. Разработанные в ИПХФ РАН материалы для металлогидридного хранения водорода.

Металлогидридные аккумуляторы и компрессоры водорода

Преимущества:

- ✓ высокое объемное содержание водорода,
- ✓ дополнительная очистка водорода,
- ✓ заправка электролизным водородом,
- ✓ многократность использования,
- ✓ регулируемость давления и скорости поглощения и выделения водорода,
- ✓ компактность, безопасность, бесшумность.

Области применения:

- ➢ хранение, очистка и транспортировка водорода,
- ➢ выравнивание давления в водородных линиях,
- ➢ гидрирование и восстановление соединений,
- ➢ гидридное диспергирование сплавов,
- ➢ обеспечение питанием топливных элементов,
- ➢ водородное аккумулирование энергии.

Рис.3. Разработанные в ИПХФ РАН металлогидридные аккумуляторы водорода.

Преобразование химической энергии окисления водорода в электрическую осуществляется в топливном элементе. В настоящее время существуют 6 типов топливных элементов: низкотемпературные (до 100°C) – щелочные (раствор KOH) и кислотные мембранные (полимер), среднетемпературные (150-250°C) – фосфорно-кислотные (H_3PO_4) и высокотемпературные (500-900°C) – карбонатные (Li_2Co_3-K_2CO_3) и твердоокидные (Y_2O_3/ZrO_2). Для водородного аккумулирования электроэнергии наиболее подходящими являются водород-воздушные топливные элементы с протонобменной мембраной.

Разрабатываемая в ИПХФ РАН водородная система аккумулирования электроэнергии из солнечных генераторов состоит из электролизера с протонобменной мембраной, генерирующего водород при избытке электроэнергии, металлогидридной системы хранения водорода и водород-воздушного топливного элемента, где химическая энергия окисления водорода преобразуется в электрическую (рис.4).

Водородные системы аккумулирования электроэнергии перспективны не только для повышения эффективности использования возобновляемых источников электроэнергии, но и для выравнивания суточного графика нагрузки в электросетях и сглаживания неравномерностей в графиках выработки и потребления электроэнергии [4-6].

Рис. 4. Система аккумулирования электроэнергии с использованием водорода как энергоносителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 05.574.21.0209, идентификатор RFMEFI57418X0209).

Литература

[1] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий «Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее», *Рос. хим. жур.,* том L, № 6, сс. 5-18 (2006).

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

[3] B.P. Tarasov «Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, N 1, pp. 1196-1199 (2011).

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

[5] N. Gallandat, J. Berard, F. Abbet, A. Zuttel «Small-scale demonstration of the conversion of renewable energy to synthetic hydrocarbons», *Sustainable Energy Fuels*, vol.1, pp. 1748-1758 (2017).

[6] www.heliocentrisacademia.com

Electrochemical hydrogen compression and separation

Dmitri Bessarabov[1]

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

e-mail: dmitri.bessarabpv@nwu.ac.za
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.77

Hydrogen is produced at a large industrial scale primarily from natural gas for heavy-industrial applications (e.g., petrochemical). However, there is a growing global market for merchant hydrogen (relatively small-scale, analytical equipment, fuel cells, microelectronic fabrications, turbine cooling, etc). All together, these market niches provide excellent business opportunities for manufacturing small- and medium-scale electrochemical hydrogen compression (EHC) and separation systems using PGM and PEM technologies.

EHC can be a part of a large market associated with infrastructure for fuel cell deployment. Other potentially large market also includes hydrogen separation and purification. The EHC system can operate as a very efficient hydrogen separation unit. Conventional membrane-based separations and purification of hydrogen mixtures typically involve the use of polymeric membranes that do not provide sufficient selectivity as well as are not chemically and thermally stable. High-selective separations can be achieved by using palladium membranes that are rather costly. Electrochemical hydrogen separation combines high selectivity of separations as well as provide relatively affordable costs in comparison of palladium-based membranes. The typical flux densities of the hydrogen achieved in the electrochemical separation process are much higher than in conventional membrane separations. This is due to the fact that the mechanism of the hydrogen transport is fundamentally different in the electrochemical separation systems. Hydrogen is transported in the form of charge carries, e.g. in the form as protons, and the flux is proportional to the current density applied, but not to the concentration gradients between the feed and the permeate side. Selectivity values of the electrochemical separation are also very large as only hydrogen is anodically oxidized to form protons over a catalyst, typically, Pt, and the other components of the gas mixture, such as permanent gases, such as helium etc., remain neutral charge.

Therefore, a promising possibility to utilize platinum-group metals (PGM) as electro-catalysts is to electrochemically compress hydrogen to reduce hydrogen compression and storage costs.

An electrochemical hydrogen compressor (Figure 1) typically consists of three functional components, i.e. a cathode, an anode and a membrane. The anode and cathode is connected to a DC power source that controls the current. Low pressure hydrogen is fed to the anode, where the hydrogen is oxidized to produce protons and electrons. The proton diffuses through the membrane to form discharged hydrogen and the electrons moves through the electric circuit. This process will continue until the supply of electricity or hydrogen is stopped. Some advantages of the EHC systems include: no moving parts, no energy losses due to friction, easer to eliminate product losses, low noise level, suitable for small scale, relative high efficiency, isothermal process, purifies hydrogen, hydrogen is not contaminated with oil. In this paper, experimental data will be discussed for both hydrogen compression and purification.

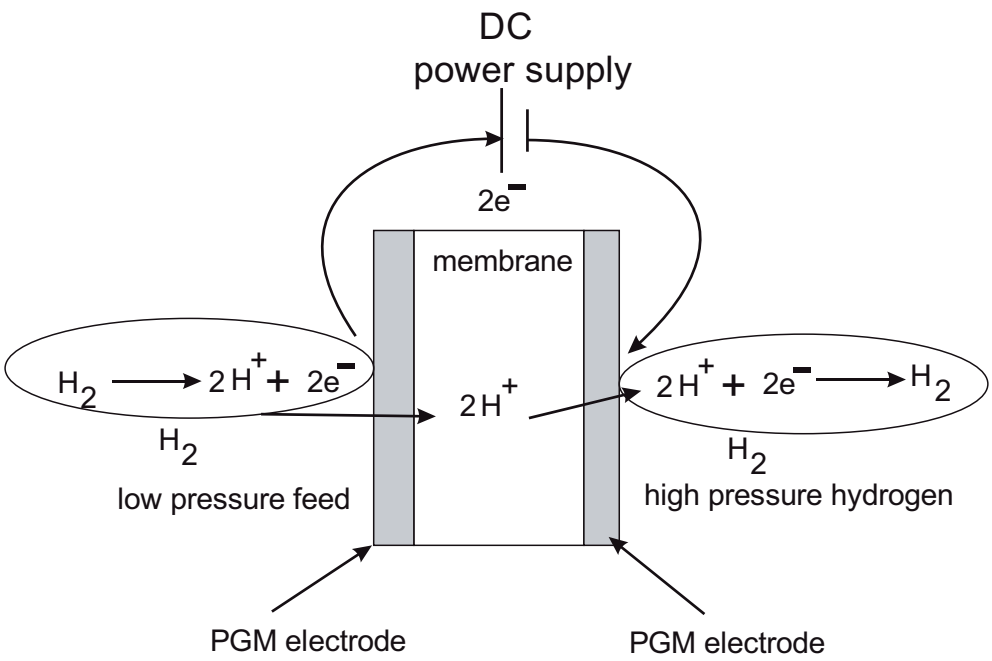


Figure 1. Schematic of electrochemical H2 compressing across PEM [1].

The process design of the hydrogen/water feed subsystem, EHC cell stack, hydrogen vent subsystem and the hydrogen discharge subsystem is shown in Figure 2.

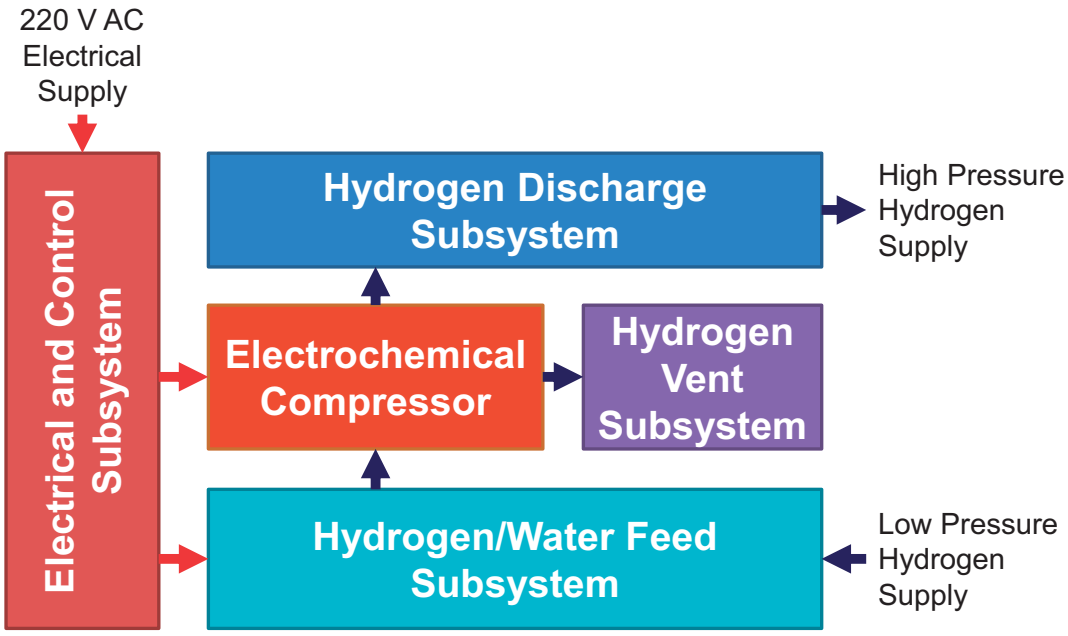


Figure 2. Key elements of the EHC system.

Figure 3 shows that there is a strong relation between the current density (0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4 A.cm-2 and the compression rate of the EHC.

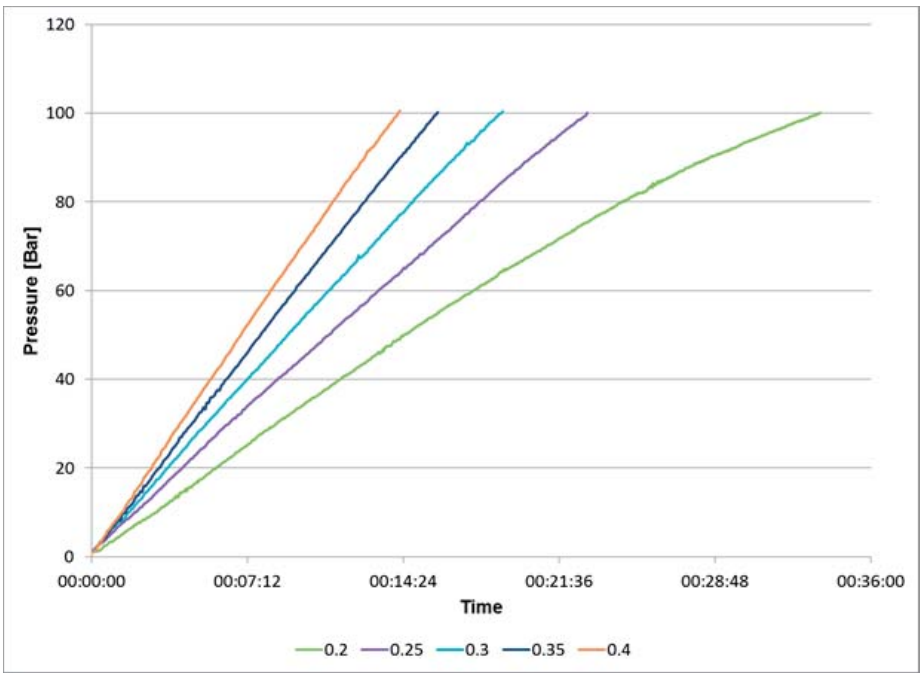


Figure 3. Discharge pressure (up to 100 Barg) vs. Time.

This section reports on the separation results. The GEN2 EHC HySA unit was used. Gas analysis was conducted by using Bruker SCIONTM 456-GC. The experimental method included testing a sample of inlet gas as baseline; test a sample of the compressed gas and compare. The following feed gas mixtures we used: 77.4 % Hydrogen, Balance Argon
~50 % Hydrogen, Balance Helium. Separation resulted in complete purification of H2 as measured by GC on the permeate side of the electrochemical cell.

References

[1] P. Bouwman, "Fundamentals of Electrochemical Hydrogen Compression", In: "PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications", Eds: Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, Nana Zhao, CRC Press (2016), https://doi.org/10.1201/b19096

Одновременное получение синтез-газа и водорода в мембранном реакторе

А.А.Марков, О.В.Меркулов, И.А.Леонидов, М.В.Патракеев

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

Hydrogen and synthesis gas co-production in a membrane reactor

A.A.Markov, O.V.Merkulov, I.A.Leonidov, M.V.Patrakeev

Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya, 91

e-mail: markov@ihim.uran.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.48

Роль водорода как энергоносителя и сырья для химической промышленности быстро растет, стимулируя разработку новых методов его получения. В последнее время повышенное внимание привлекают способы генерации водорода, основанные на расщеплении воды [1, 2, 3]. Привлекательность этих методов обусловлена тем, что вода является неисчерпаемым ресурсом, а водород, полученный из воды, изначально чистый, в отличие от продукта, традиционно получаемого путем паровой конверсии метана. В 1982 был предложен способ получения водорода, основанный на прямом термическом разложении воды при высокой температуре в сочетании с удалением кислорода из реакционной зоны с использованием кислородтранспортной мембраны из смешанного проводника [4]. Важным преимуществом нового метода является возможность одновременного производства дополнительных полезных продуктов в сопутствующем процессе. Особенно перспективным является сочетание в мембранном реакторе процессов расщепления воды (РВ) и парциального окисления метана (ПОМ) для одновременного производства водорода и синтез газа, соответственно.

Целью данного исследования является испытание керамических трубчатых мембран $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ в условиях одновременной реализации процессов РВ и ПОМ, а также оценка принципиальной возможности промышленного использования данного подхода для получения особо чистого водорода и синтез газа на основании результатов испытаний многомембранного реактора.

Оксид $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ был синтезирован глицин-нитратным методом, рентгеновская дифракция использовалась для контроля фазового состава материала. Заготовки трубчатых керамических мембран были изготовлены методом гидростатического прессования при давлении 1000 бар, с последующим обжигом при 1300 ºС. Спеченные заготовки тестировали на отсутствие сквозных пор и трещин погружением в этиловый спирт под избыточным давлением воздуха (1.5 бар) внутри трубки. Отсутствие пузырьков воздуха на поверхности трубки свидетельствовало о качестве керамики. Прошедшие аттестацию заготовки резали на мембраны, длина которых, в зависимости от задачи, была 40 или 50 мм, внешний диаметр ~10 мм и толщина стенки ~1 мм. Для герметизации трубчатых мембран в реакторе использовали стеклянные кольца, которые наклеивали на торцевые поверхности. При нагреве до 950 ºС стекло размягчалось и обеспечивало герметичное разделение отсеков РВ и ПОМ в реакторе. С внешней стороны мембраны в отсеке ПОМ размещали никелевый катализатор для парциального окисления метана.

Испытания трубчатых мембран проводили в установке (рисунок 1), состоящей из кварцевого реактора, помещенного в трубчатую электропечь. Регулирование газовых потоков осуществляли при помощи регуляторов расхода газа Bronkhorst. Подачу пара выполняли с помощью специально изготовленного генератора пара. Степень чистоты

получаемого водорода и концентрации компонентов синтез газа измеряли газовыми хроматографами Кристалл 2000м и Кристалл 5000. Процесс парциального окисления метана оценивали на основе концентраций компонентов, x_i, с использованием общепринятых характеристик:

$$X_{CH_4} = \left(1 - \frac{x_{CH_4}}{x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4}}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$S_{CO} = \left(\frac{x_{CO}}{x_{CO} + x_{CO_2}}\right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$F_{O_2} = F_{SG} \cdot \left(1.5x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{O_2} - 0.5x_{H_2}\right) \quad (3)$$

где X_{CH4} – конверсия метана, S_{CO} – селективность по монооксиду углерода, F_{O2} – поток кислорода, F_{SG} – поток синтез газа.

Испытания мембраны с эффективной площадью поверхности 11.3 см^2 при 900 ºС показали, что конверсия метана в процессе парциального окисления была не ниже 99.0%, при селективности ~ 96%. Плотность кислородного потока достигала 1 мл/мин·см^2. Удельный поток водорода, в соответствии с условиями материального баланса, составлял ~ 2 мл/мин·см^2. Ресурсные испытания показали, что мембрана из $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ обеспечивает хорошую стабильность параметров в стационарных условиях при 900 ºС и 950 ºС.

Рисунок 1 – Установка для испытания трубчатых керамических мембран в условиях одновременной реализации процессов расщепления воды и парциального окисления метана

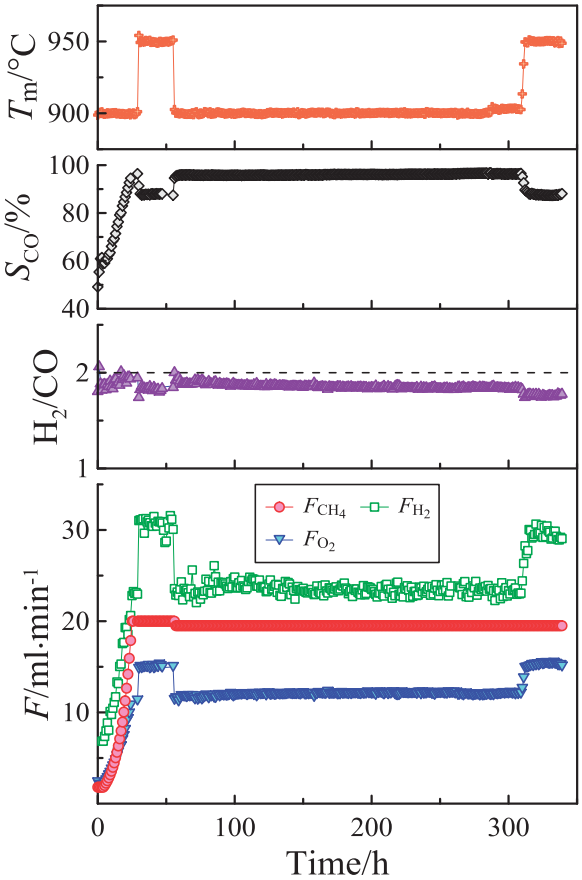


Рисунок 2 (справа) – Характеристики процессов расщепления воды и парциального окисления метана при долговременных испытаниях

На основании результатов испытаний отдельной мембраны было принято решение об изготовлении многомембранного реактора. На рисунке 3 представлена фотография

реактора для комбинированного процесса получения водорода и синтез газа. На момент написания тезисов реактор находится на стадии подготовки к испытаниям. Ожидаемая производительность по водороду составляет 15 л/час.

Рисунок 3 – реактор с 10 мембранными элементами и стенд для его испытаний в условиях одновременного получения водорода расщеплением воды и синтез газа парциальным окислением метана

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

Литература

[1] M. Orfila, M. Linares, R. Molina, J.A. Botas, R. Sanz, J. Marugán, “Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 19329–19338 (2016).
[2] S.K. Saraswat, D.D. Rodene, R.B. Gupta, “Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light”, *Renew. Sust. Energ. Rev.,* 89, 228–248 (2018).
[3] Y. Zhang, S. Kumar, F. Marken, M. Krasny, E. Roake, S. Eslava, S. Dunn, E.D. Como, C.R. Bowen, “Pyro-electrolytic water splitting for hydrogen generation”, *Nano Energy*, 58, 183–191 (2019).
[4] J. Lede, F. Lapicque, 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*, 7, 939 –950 (1982).

Некоторые особенности проектирования и отработки моноблочного конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции

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

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

Some design and development peculiarities of the monoblock converter for the hydrocarbon fuel with hydrogen extraction from the reaction zone

S.A. Zhivulko, 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

e-mail: szhivulko@mail.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.71

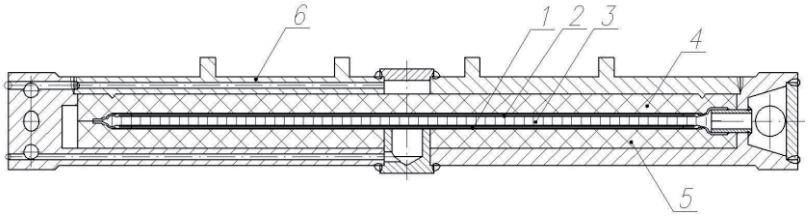
Альтернативная энергетика, базирующаяся на использовании топливных элементов, завоевывает все большую популярность и внедряется в различные сферы деятельности. Особое значение придается созданию воздухонезависимых энергетических установок на топливных элементах для нужд Военно-Морского Флота. На протяжении нескольких десятков лет ведущие мировые производители подводных лодок (ПЛ) работают над повышением их скрытности (подводной автономности). По данным [1], судостроительное объединение DCNS, являющееся крупнейшей компанией военного кораблестроения в Европе и главным поставщиком боевых кораблей для военно-морских сил Франции, с целью совершения инновационного прорыва и опережения своих конкурентов в 2003 году приступило к разработке системы топливных элементов второго поколения FC-2G с производством водорода на борту из традиционного дизельного топлива. Работа велась в режиме полной секретности до 2014 года, в результате чего была построена и затем исследована полномасштабная береговая система FC-2G. По мнению DCNS, использование воздухонезависимых энергетических установок на основе таких систем для оснащения неатомных ПЛ создает конкурентоспособную альтернативу атомным ПЛ, максимально сближая их по своим основным параметрам и исключая критические недостатки атомных ПЛ - потенциальную угрозу экологической катастрофы, высокую стоимость изготовления, эксплуатации и утилизации. Концепция использования жидкого углеводородного топлива для производства водорода на борту заказа впервые была разработана задолго до этого (в 1996 году) направлением водородной энергетики Крыловского государственного научного центра (в то время входящим в ОАО «СКБК») и затем утверждена решением ведомств от 27.09.1999 г. № НСЭ.02.02-1-99. Несмотря на получение полного одобрения и поддержки этой концепции, из-за нестабильной ситуации в стране, данный приоритет инновационного развития отечественной промышленности так и не был реализован.

Предложенные несколько десятилетий назад решения осуществляются в Крыловском государственном научном центре в настоящее время, однако направлены на нужды энергетики изделий общегражданского применения и предполагают

принципиально новое схемное и конструктивно-компоновочное исполнение системы для производства водорода. Фактически создается моноблочный конвертор углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции [2-4], обеспечивающий получение в одну стадию чистого водорода (около 99,999 %). По требованию заказчиков в качестве углеводородного топлива предполагается использование природного газа, но при внесении в конструкцию ряда непринципиальных доработок также может быть использовано дизельное топливо. Важнейшим достоинством создаваемого конвертора является возможность достижения КПД процесса конверсии, близкого к 80 % [5], против 60-62 % при химических и физико-химических методах очистки водородсодержащего синтез-газа от остаточного оксида углерода. Вместе с тем, компоновочное решение по объединению оборудования конвертора в моноблок позволяет до 2-3 раз сократить его габаритные характеристики.

Общее устройство и принцип действия конвертора рассматривались и обсуждались на Пятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2018 г.) в докладе [6]. В настоящее время изготовление и испытания конвертора завершены, проводится обработка и анализ их результатов, которые в дальнейшем будут дополнительно освещены на тематических конференциях.

Основной задачей, которая решалась при проектировании конвертора, был выбор конструктивной схемы конверсионного элемента (см. рис. 1), обеспечивающего процесс конверсии природного газа и выделения продукционного водорода. Элемент состоит из диффузионного отделителя водорода (ДОВ) в форме диска с двумя 50 мкм мембранами из Pd-сплава В1 и прилегающими к нему с двух сторон пеноникелевых дисков (60 ppi) толщиной 4 мм, покрытых никелевым катализатором. Суть задачи состояла в экспериментальном определении проницаемости (производительности) мембран ДОВ при различных условиях течения реакционных смесей в слое катализатора активной зоны во внутреннем объеме элемента.



1, 2 - полурамки ДОВ, 3- вытеснитель, 4, 5 - катализатор, 6 - корпус конверсионного элемента

Рисунок 1 - Конверсионный элемент конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции (типовая конструкция)

Были исследованы четыре конструктивные модели конверсионных элементов:

- конструкция модели № 1, соответствующая схеме с последовательным радиально-симметричным обтеканием двух сторон ДОВ реакционной смесью;
- конструкция модели № 2, соответствующая схеме с параллельным радиально-симметричным обтеканием двух сторон ДОВ реакционной смесью;
- конструкция модели № 3, соответствующая прямоточной схеме с параллельным обтеканием двух сторон ДОВ реакционной смесью;
- конструкция модели № 4, отличающаяся от схемы модели № 1 уменьшенным объемом катализатора.

Испытания проводились в диапазоне температур от 550 до 680 °С, при уровне давлений в зоне конверсии 0,8-1,2 МПа и близком к атмосферному давлении в зоне чистого водорода (под мембраной), соотношении H_2O/C=2,5-3. Анализ результатов показывает, что при существующих размерах комплектующих деталей (каталитических дисков и ДОВ) и принятых рабочих условиях максимальная производительность

продукционного водорода для всех испытанных моделей составила более 0,25 нм^3/ч (удельная производительность мембраны ДОВ более 8,1 нм^3(H_2)/ч/м^2).

Сравнение экспериментально достигнутых показателей объемной энергетической производительности >1 МВт/м^3 и удельной производительности мембраны >0,7 кг(H_2)/ч/м^2 с литературными данными, приведенное в работе [7], указывает на перспективность практического применения таких конверсионных элементов в составе конвертора углеводородного топлива.

При обработке результатов испытаний также выявлено, что наблюдается небольшой эффект концентрационной поляризации (т.е. уменьшение парциального давления водорода вблизи мембраны за счет его транспортного торможения при диффузии через катализатор к мембране), не играющий определяющей роли на производительность водорода, отвод которого в основном лимитируется достаточно толстой Pd-мембраной [7]. В этой же связи для моноблочного конвертора был выбран конверсионный элемент, соответствующий модели № 3 с прямоточной схемой течения реакционной смеси и, соответственно, не обеспечивающей ее равномерное распределение вдоль поверхности мембран, но при этом также способный произвести максимальное количество водорода. Основным преимуществом выбранной конструкции явилась простота изготовления как самих конверсионных элементов, так и их сборки при монтаже конверсионной системы конвертора, а также возможность существенного уменьшения толщины теплопередающих стенок, что при оптимальном выборе толщины каталитического диска обеспечило повышение его эффективности по удельным объемам и весовым характеристикам, а также снижение его себестоимости.

В настоящее время разрабатывается метод расчета производительности ДОВ в цилиндрической реакционной зоне относительно малой высоты с прямоточной схемой массотеплообмена в процессе паровой конверсии углеводородного топлива, который основывается на теоретической базе и опыте разработки математической модели паровой конверсии метана и диффузионного отделения водорода из реакционной зоны с радиально-симметричной схемой массотеплообмена, изложенной в работе [7].

Литература

[1] Vincent Groizeleau. Submarines: DCNS unveils fuel cell AIP [Электронный ресурс]//Mer et Marine. – 2016. – Режим доступа: https://www.meretmarine.com/fr/content/submarines-dcns-unveils-fuel-cell-aip (Дата обращения: 25.04.2019).

[2] Аваков В.Б., Хайров Д.А., Ландграф И.К., Живулько С.А., Соколов А.А. «Разработка моноблочного конвертора углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции» *Труды Крыловского государственного научного центра,* 2(380), 111-120 (2017).

[3] Патент РФ № 157995, C01B 3/02, опубл. 20.12.2015 Бюл. № 35.

[4] Патент РФ № 154729, B01J 8/00, C01B 3/26, опубл. 10.09.2015 Бюл. № 25.

[5] Байчток Ю.К., Сосна М.Х., Семенов В.В., Цикарева Г.Д., Дудакова Н.Н. «Энерготехнологические аспекты процессов получения водорода из углеводородов», *Химическая промышленность.* №9 (1981).

[6] Живулько С.А., Аваков В.Б., Ландграф И.К., Урусов А.Р. «Опыт практической реализации технологии конверсии углеводородного топлива с отбором водорода из зоны реакции» *Программа и труды Пятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»: сб. тезисов докладов(2018).*

[7] Shigarov A.B., Brayko A.S., Avakov V.B., et al. «Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: Experimental demonstration and modeling», *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 6713 (2017).

Разработка катализаторов для твердофазных водородгенерирующих композиций на основе боргидрида натрия

О.В. Нецкина, О.В. Комова, В.И. Симагина

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

Development of catalysts for solid-state hydrogen-generating compositions based on sodium borohydride

O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagina

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Prospekt Akademika Lavrentieva, 5

e-mail: netskina@catalysis.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.11

В настоящее время активно ведутся работы по созданию автономных и экологически безопасных источников энергии на низкотемпературных твердополимерных топливных элементах с протонообменной мембраной, которые характеризуются быстрым выходом на рабочий режим, высокой удельной мощностью на единицу массы и объема, легко меняющейся в зависимости от потребности [1]. Топливом для них служит водород, окисляющийся на аноде. Следует отметить, что данный тип топливных элементов очень быстро снижает рабочие характеристики в присутствии даже незначительных примесей каталитических ядов (CO, формальдегида, аммиака, соединений серы и др.) в водородсодержащем газе [2]. Очистка водорода всегда приводит к дополнительным затратам энергии и увеличению массогабаритных характеристик газогенерирующих систем, что неприемлемо при создании компактных энергоустановок для беспилотной летательной техники и глубоководных аппаратов. Длительность рабочего цикла таких устройств лимитируется запасом водорода в газогенераторах, поэтому чрезвычайно остро стоит вопрос разработки энергоемких водородгенерирующих материалов как потенциальных энергоносителей [3,4]. При этом процесс получения водорода должен осуществляться без дополнительного нагрева.

Перспективным источником водорода является боргидрид натрия ($NaBH_4$), который представляет собой твердое кристаллическое соединение с содержанием водорода 10,5 мас%. При его взаимодействии с водой выход водорода увеличивается в 2 раза, за счет вовлечения воды в газогенерацию:

$$NaBH_4 + 4H_2O \longrightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2 \uparrow \qquad (1)$$

Для достижения полной конверсии гидрида при температурах окружающей среды требуется либо добавление кислот [5], либо присутствие катализаторов [6]. Однако, в нашей работе [7] было показано, что в случае кислотного гидролиза боргидрида натрия образующийся водородсодержащий газ содержит примеси диборана и паров кислот, согласно данным ИК спектроскопии (Рис. 1). При каталитическом гидролизе боргидрида натрия получаемый водород содержит только пары воды, поэтому без дополнительного увлажнения может подаваться в топливный элемент.

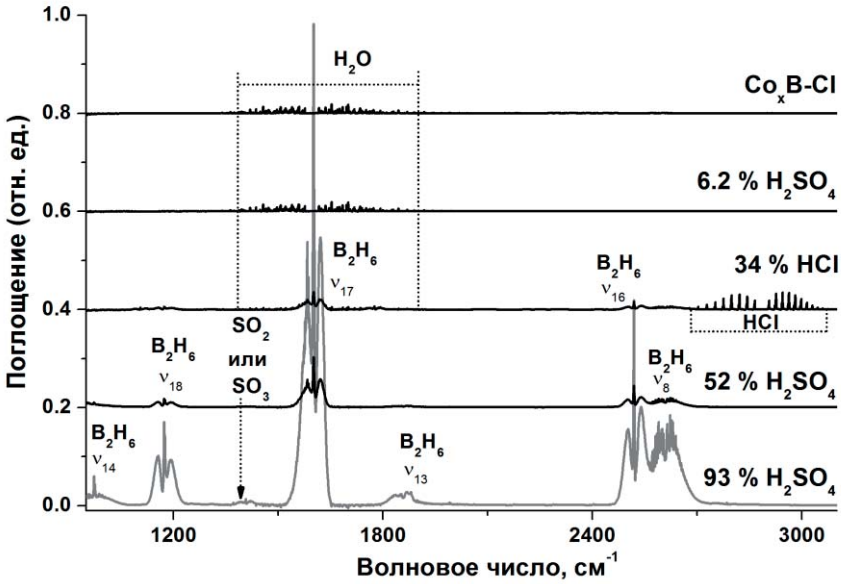


Рис. 1. ИК спектры водородсодержащего газа, получаемого каталитическим и кислотным гидролизом.

Из-за сочетания высокой активности с низкой стоимостью кобальт- и никельсодержащие соединения используют в качестве катализаторов гидролиза боргидрида натрия [8]. Их также добавляют в твердофазные водородгенерирующие композиции на основе боргидрида натрия [9], предложенные для безопасного хранения водорода в химически связанном виде без потери водородной емкости. Газогенерация начинается сразу после добавления воды из любого природного источника, и её состав не влияет на чистоту получаемого водорода [10].

В рамках данной работы рассмотрено влияние физико-химических свойств катализаторов на скорость газогенерации при добавлении в воду твердофазных водородгенерирующих композиций на основе боргидрида натрия.

Было продемонстрировано, что чем меньше размер частиц активного компонента катализатора, тем более высокая скорость выделения водорода [11]. При изучении твердофазных водородгенерирующих композиций, содержащих боргидрид натрия и оксид кобальта, было обнаружено, что большое количество дефектов структуры Co_3O_4 обеспечивает быстрое формирование активного компонента и высокую каталитическую активность в гидролизе боргидрида натрия [12].

Кинетика этой реакции описывается в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда [13], где ключевую роль играет адсорбция реагентов на каталитически активной поверхности. Были определены константы адсорбции боргидрид-аниона для кобальтовых, никелевых и биметаллических кобальт-никелевых катализаторов. В случае кобальтовых систем они имели значения около 1, следовательно, скорость генерации водорода определяется скоростью взаимодействия адсорбированных реагентов. Это объясняет сильную зависимость активности кобальтовых катализаторов от величины их удельной поверхности. Для никелевых систем константа адсорбции имела величину много меньше 1, что указывает на лимитирование скорости газогенерации процессами адсорбции реагентов на поверхности каталитически активной фазы. Допирование никелевых катализаторов кобальтом приводит к повышению их активности, прежде всего, за счет улучшение адсорбционных свойств, о чем свидетельствует рост величины константы адсорбции с увеличением содержания кобальта.

Было показано, что термическая обработка восстановленных кобальтовых и никелевых катализаторов в атмосфере аргона при 500 °C приводит к резкому снижению скорости газогенерации. По данным ПЭМ причина состоит в объединении частиц с формированием нанопроволок внутри кислородсодержащей оболочки, что

делает активный компонент недоступным для реагентов. Следует отметить, что прокаленный никелевый катализатор имеет более выраженные магнитные свойства. Это обеспечивает благоприятные условия для извлечения катализатора из реакционной среды с помощью постоянного магнита, но необходимо повысить его активность. Для решения этой задачи было предложено удалить кислородсодержащую оболочку с частиц путем обработки катализатора раствором кислоты и обогатить его поверхность кобальтом. В результате был получен новый магнитоактивный никель-кобальтовый катализатор для твердофазной водородгенерирующей композиции на основе боргидрида натрия, который характеризуется высокой скоростью получения водорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00599.

Литература

[1] T. Susai, A. Kawakami, A. Hamada, Y. Miyake, Y. Azegami, “Development of a 1 kW PEM fuel cell power source.”, *Fuel Cells Bulletin*., vol.3, pp.7-11 (2001).

[2] S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, “Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells.”, *Electrochim. Acta.*, vol.44, pp. 3283-3293 (1999).

[3] A.M. Abdalla, S. Hossain, O.B. Nisfindy, A.T. Azad, M. Dawood, A.K. Azad, “Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review.”, *Energ. Convers. Manage.,* vol.165, pp.602-627 (2018).

[4]. A. Züttel, “Hydrogen storage methods.”, *Naturwissenschaften*, vol.91, pp.157-172 (2004)

[5] H.J. Kim, K.-J. Shin, H.-J. Kim, M.K. Han, H. Kim, Y.-G. Shul, K.T. Jung, “Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride.”, *Int. J. Hydrogen Energy.,* vol.35., pp.12239-12245 (2010).

[6] P. Brack, S.E. Dann, K.G. Upul Wijayantha, “Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride ($NaBH_4$) solutions.” *Energy Sci. Eng.,* vol.3, N3, pp.174-188 (2015).

[7] O.V. Netskina, T.N. Filippov, O.V. Komova, V.I. Simagina, “Hydrogen generation by acidic and catalytic hydrolysis of sodium borohydride.”, *Catal. Sustain. Energ.* vol.5, pp. 41-48 (2018).

[8] H. Sun, J. Meng, L. Jiao, F. Cheng, J. Chen, “A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides.”, *Inorg. Chem. Front.* vol.5, N4, pp.760-772 (2018).

[9] O.V. Netskina, O.V.Komova, I.P. Prosvirin, A.A. Pochtar’, A.M. Ozerova, V.I. Simagina, “Solid-State Hydrogen-Generating Composites Based on Sodium Borohydride: Effect of the Heat Treatment of Boron–Cobalt Catalysts on the Hydrogen Generation Rate.”, *Russ. J. Appl. Chem.,* vol.90, N10, pp.1666-1673 (2017).

[10] О.В. Нецкина, Н.Л. Кайль, О.В. Комова, В.И. Симагина, “Твердая водородгенерирующая композиция на основе боргидрида натрия: изучение генерации водорода в воде, взятой из разных источников.”, Ползуновский вестник, N3, pp.149-153 (2017).

[11] O.V. Netskina, A.M. Ozerova, O.V. Komova, G.V. Odegova, V.I. Simagina, “Hydrogen storage systems based on solid-state $NaBH_4/Co_xB$ composite: Influence of catalyst properties on hydrogen generation rate.”, *Catal. Today*, vol.245, pp.86–921 (2015).

[12] V.I. Simagina, A.M. Ozerova, O.V. Komova, G.V. Odegova, D.G. Kellerman, R.V. Fursenko, E.S. Odintsov, O.V. Netskina, “Cobalt boride catalysts for small-scale energy application.”, *Catal. Today,* vol.242, pp.221-229 (2015).

[13] J. Andrieux, U.B. Demirci, P. Miele, “Langmuir-Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range.”, *Catal. Today,* vol. 170, N1, pp.13-19 (2011).

Риформер для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов

А.В.Самойлов[1], В.А.Кириллов[2], С.И.Бредихин[1]

[1] *ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*
[2]*ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева д.5*

Reformer for solid oxide fuel cell based power plant

A.V.Samoilov[1], V.A.Kirillov[2], S.I.Bredikhin[1]

[1] *Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*
[2]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Lavrentiev Ave. 5*

mail: samoilov@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.1

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, топливный процессор (риформер) для получения синтез-газа и системы, обеспечивающие работу энергоустановки. В настоящий момент наиболее доступное газообразное углеводородное топливо для Российской Федерации – метан, в стране работают около 260 заправок, к 2020 году планируется довести это значение до 500. Согласно постановлению Правительства РФ №767 от 13 мая 2013 года, переход на использование метана в качестве основного топлива является национальном приоритетом.

Был разработан топливный процессор, обеспечивающий 98% конверсию природного газа при его расходах 1–2 м^3/ч в варианте паровой конверсии природного газа. Для процесса паровой конверсии метана для области, где нет выделения углерода, для расчета конверсии достаточно рассмотреть две независимые параллельно-протекающие обратимые реакции в каталитическом слое:

Паровой риформинг метана $CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$ (1)

Шифт-реакция $CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$ (2)

Была разработана математическая модель, учитывающая теплоперенос от дымовых газов к стенке трубки, по радиусу трубки, а также между конверсионным газом и структурированным катализатором внутри трубки с учётом гидродинамики, температуры и состава газа; внешне-диффузионное торможение кинетической скорости расходования CH_4 по реакции парового риформинга. Примером расчета по модели могут служить концентрационные профили, представленные на рисунке 1.

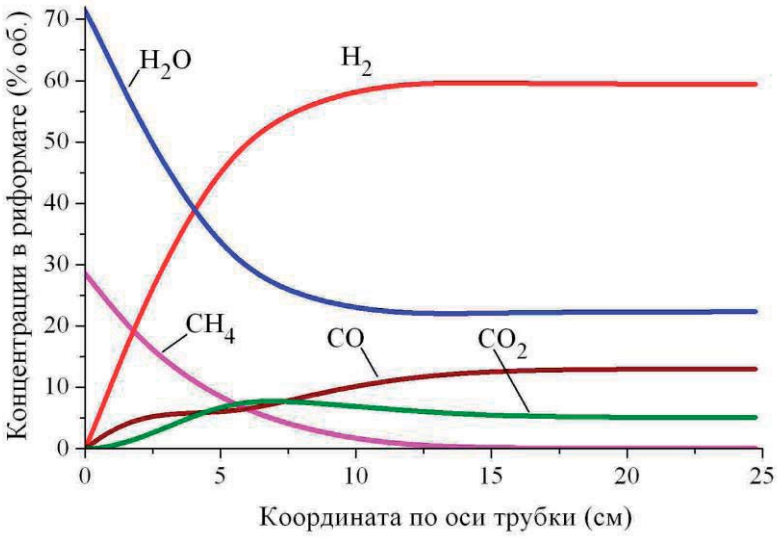


Рисунок 1 – Профили концентраций продуктов паровой конверсии природного газа

Для модели был проведен термодинамический расчет границы возможного выпадения углерода (таблица 1).

Таблица 1 – Термодинамическая граница выпадения углерода при паровой конверсии метана.

H_2O/CH_4 (об./об.) на входе	1.0	1.2	> 1.5
Область выпадения углерода по температуре	при T< 823°C	при T< 689°C	нет

Несмотря на то, что по термодинамике при входном соотношении H_2O/CH_4 >1.5 выпадения углерода при паровой конверсии CH_4 происходить не должно, кинетические особенности промышленных высокоактивных никелевых катализаторов таковы, что рекомендуемое отношение, гарантирующее отсутствие образования сажи, значительно выше: H_2O/CH_4 > 2.5-3.0. Поэтому при расчете парового риформинга на структурированном катализаторе из пористого никеля было выбрано соотношение H_2O/CH_4=2.5.

Таким образом, создана математическая модель, по которой были рассчитаны конструкционные параметры генератора, тип и объём катализатора, граница возможного выпадения углерода, режимные параметры процесса и состав смеси на выходе. На основании полученных данных был разработан Топливный процесс конверсии природного газа в топливо для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Электрохимические генераторы для транспорта на модифицированных микро-планарных ТОТЭ по 3D технологии

А.С. Липилин

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

Electrochemical generators for transport on modified micro planar SOFC using 3D technology

A.S. Lipilin

Institute of Electrophysics UB of the RAS, 620016, Ekaterinburg, Sverdlow region, Amundsena, 106

e-mail: lipilin@iep.uran.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.45

Мировой рынок энергоустановок на твердооксидных топливных элементах в последние пять лет хорошо подтверждает ускорение промышленного производства технологии прямого преобразования химической энергии топлива в экологически чистую электрическую энергию [1-3]. Все четче вырисовываются проблемы развития и роста. Многие разработки, начатые в середине прошлого века в СССР, США, Японии, Австралии, Европе в настоящее время получили новое развитие. Несмотря на то, что счет производителей энергоустановок на ТОТЭ в мире уже идет на сотни, промышленные производства далеки от самоокупаемости, и в основном их успешность зависит от финансовой поддержки отрасли государством, от законодательной поддержки и величины дотаций. Из обзоров промышленного производства топливных элементов [3] за 2015-17 годы, очевидно, что КНР стартовав в этой области технике только в начале этого века, благодаря серьезной государственной поддержке, уже претендует войти в группу лидеров. В Китае многие проекты, на SOFCs нацелены на крупномасштабные энергетические системы. Ключевым проектом в Национальном финансирование науки (NSF), является Программа Министерства науки и технологий (MOST) - "863“ (финансирование начато с 2006 года). В китайской академии наук (CAS) Ningbo Institute of Material Technology & Engineering создан отдел из шести групп. Отдел имеет 42 сотрудника работающих полный рабочий день в том числе 4 профессора, 3 доцента, 1 старший инженер, 6 инженеров, 27 старших помощников и техников и 12 аспирантов. Отдел ведет крупные проекты. В настоящее время разрабатываются, изготавливаются в специализированном технопарке и продаются 2-5 кВт – энергосистемы SOFC на несущем аноде. Разрабатываются как трубчатые, так и планарные конструкции ТОТЭ. Недавно было запущено новое предприятие Suzhou Huatsing Jingkun New Energy Technology Co., по выпуску энергоустановок на ТОТЭ. Одним из последних вышел обзор [4] посвященный последним достижениям в 3D-печати керамики. Он представляет исторические пути и эволюцию каждого направления, связанного с этой областью техники. В нем обсуждены основные технические аспекты, включая сырье, свойства, управление технологическими процессами, постобработка и взаимодействие источников и материалов. Представлены технические проблемы и рекомендации по их решению. В обзоре демонстрируются изготовленные керамические детали сложных форм. В глаза бросаются детали из

монокерамики конструктивно близкие к блочной конструкции ТОТЭ или к конструкции «Модифицированный планар».

Можно констатировать, что в РФ развитием SOFC технологии продолжают заниматься в основном академические институты ИВТЭ УрО РАН, ИЭФ УрО РАН, ИФТТ РАН, при этом попытки создания промышленного производства ещё далеки от реализации. Надежда по созданию такого производства, связанная с ВНИИТФ (г. Снежинск), создавшего опытное промышленное производство 2 кВт генераторов для Газпрома не оправдалась. В то время, был подан в РОСНАНО проект о создании Российского промышленного производства энергоустановок... К сожалению Росатом эту тематику во ВНИИТФ закрыл, а ТВЭЛ, структура Росатома, эту тематику переместил в Новоуральск на «ЗЭП», который совместно с ИВТЭ воспроизвел конструкцию электрохимического генератора 1989 года, созданного Временным творческим коллективом, на платиновых электродах, воспроизвел 2 кВт генератор для Газпрома. В ИВТЭ идет смена поколений и молодые ученые повторяют работы и конструкции 70 годов, описанные нами в монографии [5].

В ИЭФ УрО РАН более 15 лет разрабатываются основы аддитивных технологий для формирования ТОТЭ, а также энергоэффективных конструкций (например [6]) для этой новой технологии, достигающие удельной мощности 20 кВт/л.

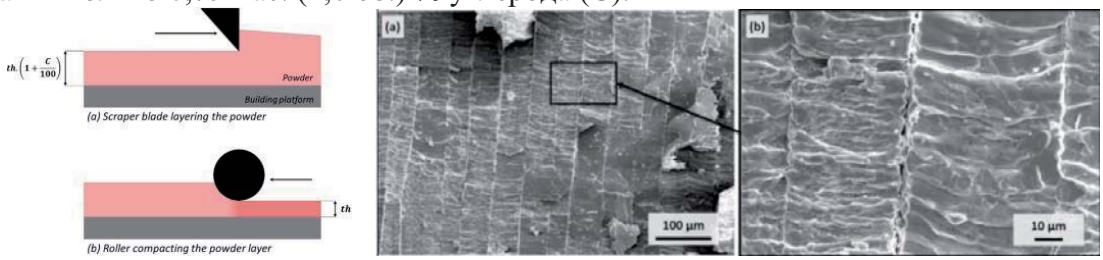
В 2011 году в Екатеринбурге была учреждена «Уральская производственная компания», ставшая резидентом «Сколково». Уровень разработок ИЭФ, лежащих в основе созданной компании ООО «УПК», разработок в области создания топливных элементов и технологий производства нано порошков был высоко оценен независимой экспертной комиссией инновационного центра «Сколково» и признан передовым в мире. Сейчас УПК, разработав собственную «обвязку», выпускает электрохимические 2-10кВт генераторы на покупных ТОТЭ китайского производства. В настоящее время это единственное предприятие в РФ, выпускающее энергоустановки на ТОТЭ.

Можно констатировать, что в ИЭФ УрО РАН, как и во всем мире, показано:

- что предпочтительными по чистоте и своим технологическим свойствам являются наноструктурированные материалы;
- что многооперационные керамические технологии не позволяют получать ТОТЭ с высокими воспроизводимыми основными характеристиками, удлиняя цикл производства и неоправданно повышая себестоимость;
- что керамические технологии не в состоянии обеспечивать самоокупаемого производства энергоустановок на ТОТЭ;
- что керамические технологии должны быть заменены на современные динамично развивающиеся аддитивные технологии, позволяющие кардинально убрать человеческий фактор, снизить время изготовления, улучшить воспроизводимость характеристик и снизить в десяток раз себестоимость;
- что основной проблемой лазерного спекания (SLS) керамических материалов является их большая прозрачность в области светоизлучения, т.е. низкий коэффициент перехода световой энергии в тепловую, не позволяет получать в частности газоплотный слой твердого электролита – YSZ.

Тем не менее, эта проблема не является принципиальной. Достаточно вводить в порошок керамического материалы центры (частицы) перевода световой энергии в

тепловую (углерод, металлы). В [7] по традиционной технологии SLS с дополнительным уплотнением удалось получить 8YSZ (TZ-8Y) с плотностью 96,5% добавив только 0,75 мас. (4,6 об.) % углерода (C).



Дефекты послойного формирования 8YSZ (см. рис. Выше) уйдут при коаксиальном способе подачи керамического порошка, разрабатываемой в ИЛИСТ технологии прямого выращивания. Естественно, что использование наночастиц приведет к снижению технологической и рабочей температуры спекания, формирования и эксплуатации устройств, а аддитивные технологии позволят 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 возможности 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 аддитивного производства, что и приведет к широкому применению и использованию реально высокоэффективной, энергосберегающей, экологически чистой, распределенной (индивидуальной) энергетики к дешевой технологии генерации электроэнергии на ТОТЭ.

Литература

[1] 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).

[2] А.С. Липилин, «Аддитивные технологии для формирования сложно профильных конструкций ТОТЭ с высокими функциональными характеристиками» Пятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» г.Суздаль, 17-21 июня (2018).

[3] FUEL CELL INDUSTRY REVIEW 2017 (см. **www.e4tech.com**.)

[4] *Zhangwei Chen, Ziyong Li, Junjie Li, Chengbo Liu, Changshi Lao, Yuelong Fu, Changyong Liu, Yang Li, Pei Wang, Yi He «*3D printing of ceramics: A review» www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc Том 39, Выпуск 4, С. 661-687 (2019)

[5] М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липили, «Высокотемпературный электролиз газов» 232 с (1988).

[6] А.С. Липилин, А.В. Спирин, А.В. Никонов, С.Н. Паранин, М.Е. Чернов, В.А. Липилина, Пат. РФ № 2 655 671 «Микро-планарный твердооксидный элемент (МП ТОЭ), батарея на основе МП ТОЭ (варианты)», Бюл. №16, №, 7с. (2018)

[7] Loïc Ferrage**a**, Ghislaine Bertrand**b**, Pascal Lenormand**a, «**Dense yttria-stabilized zirconia obtained by direct selective laser sintering», Journal Additive Manufacturing (www.elsevier.com/locate/addma), Том 21, Стр. 472-478 (2018).

Диагностика и контроль процессов в твердоэлектролитных электрохимических элементах и электрохимических генераторах

С.И. Сомов

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

Diognostics and Control of Process in Solid Oxide Fuel Cells and in Elecrochemical Generators

S.I. Somov

InEnergy, LLC, 18, Kotlyakovskiy Pereulok, Moscow, Russia, 115201

e-mail: s.somov@inenergy.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.63

Задачи диагностики и контроля процессов присутствуют на всех этапах жизненного цикла разработки и эксплуатации электрохимических генераторов (ЭХГ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). На разных этапах эти задачи имеют определенную специфику. На стадии разработки электрохимических элементов и создания технологии их изготовления главная цель – это выявление факторов, влияющих на стабильность и удельные характеристики элементов. При этом параметры режимов испытаний должны соответствовать реальным режимам их эксплуатации, и не выходить за допустимые границы. На стадии разработки батареи и электрохимического генератора стоит задача оптимизации, как конструкции генератора, так и рабочих режимов, и эти режимы должны исключать быструю необратимую деградацию элементов. На стадии эксплуатации ЭХГ требуется осуществлять мониторинг процессов и технического состояния элементов. Для этого необходимы встроенные средства диагностики, причем на эти средства диагностики наложены ограничения по массе, габаритам и энергопотреблению. На всех этапах разработки, испытаний и эксплуатации ТОТЭ и ЭХГ важно контролировать параметры газовых сред, как со стороны анода, так и со стороны катода.

При разработке электрохимических элементов и технологий их изготовления на каждом этапе проводятся исследования характеристик единичных электрохимических элементов и их компонентов. Исследования и испытания необходимо осуществлять в газовых средах, которые соответствуют условиям эксплуатации соответствующих элементов и компонентов. Методы исследований включают: измерение вольтамперных характеристик и построение зависимостей выходной мощности от нагрузки; применение релаксационных методов для разделения и идентификации отдельных составляющих необратимых процессов, протекающих в элементе. Выделение стадий, вносящих наибольший вклад в перенапряжение, необходимо, как для целенаправленного улучшения характеристик, так и для понимания механизмов протекающих процессов. Однако, такое разделение является весьма сложной задачей, и на практике его редко удается осуществить. Сложность задачи усугубляется тем обстоятельством, что в твердоэлектролитных элементах практически невозможно реализовать правильно работающий электрод сравнения [1-3]. Если в модельных ячейках со сравнительно толстым слоем твердого электролита имеется возможность сделать удовлетворительно

работающий электрод сравнения, то для реально работающих элементов с тонкослойным твердым электролитом это задача не выполнима [2,3]. В связи с этим, исследование характеристик электродов целесообразно проводить в симметричных ячейках с одинаковыми электродами. Задачу идентификации различных составляющих перенапряжения в твердоэлектролитной ячейки обычно пытаются решить, используя метод электрохимической импеданс спектроскопии (EIS – electrochemical impedance spectroscopy) [4-7], где в широком интервале частот задается синусоидальный тестовый сигнал, и экспериментальные данные представляют в виде годографа импеданса. Однако, практика непосредственной интерпретации годографа импеданса зачастую основывается на весьма упрощенных моделях, и приводит к ложным выводам. В последнее время наблюдается рост числа работ, где для интерпретации экспериментальных данных используется функция распределения времен релаксации (distribution of relaxation times - DRT) [8-15]. Было показано, что вычисление функции распределения времен релаксации позволяет более обоснованно, и более точно выделить различные поляризационные процессы из общего перенапряжения электрохимического элемента. Например, там, где при традиционном анализе годографа импеданса выделяют 2 или 3 процесса, функция распределения времен релаксации позволяет выделить и проанализировать 5 – 7 различных процессов [9-14]. Таким образом, удается надежно разделить катодные и анодные процессы, без применения электрода сравнения. Применение функций DRT оказалось особенно эффективным при изучении процессов деградации в электрохимических элементах. Вычисление DRT не является тривиальным, так как эти задачи относятся к классу некорректно поставленных задач. Функция DRT содержит всю информацию о релаксационных процессах в электрохимических элементах, и достаточно ограничиться ее анализом для исследования поляризационных процессов.

Следующий этап разработок – это изготовление стеков, батарей, горячего блока ЭХГ (“hot box”) и ЭХГ в целом. На этом этапе основные измеряемые характеристики – это вольт-амперные и ватт-амперные характеристики устройств. При стендовых измерениях этих характеристик удобно использовать программируемую электронную нагрузку. Применение измерителей импеданса на данном этапе затруднительно и не всегда возможно из-за сравнительно больших мощностей, но для мониторинга и идентификации процессов могут быть использованы такие импульсные методы, как прерывания тока или регистрация релаксации потенциала после включения/отключения тока. Очень важным является контроль параметров газовых потоков, как на входе, так и на выходе элементов/батарей. Следует обратить внимание на то, что анализ химического состава газов *on-line* с помощью традиционных газоанализаторов - это далеко не лучший путь решения данной задачи. Это связано с большим содержанием водяного пара в газовых смесях и спецификой температурной зависимости равновесного состава водяного газа. Результаты измерений состава газовых смесей могут существенно отличаться от состава этих смесей при рабочих условиях. Более практичный подход к контролю состава газовых потоков – это определение окислительно-восстановительного потенциала и углеродного коэффициента газовых смесей *in-situ*. Для этого может использоваться набор потенциометрических твердоэлектролитных датчиков и сенсоров температуры, которые могут быть встроены в элементы, стеки или газовые коллекторы.

При эксплуатации энергоустановок на твердооксидных топливных элементов необходимо решать задачи диагностики и управления, в том числе при: разогреве и включении ЭХГ, контроле и поддержании стационарных рабочих режимов, контроле процессов при переключении между рабочими режимами, штатном или аварийном выключение энергоустановки. Контроль и диагностика требуют наличия соответствующих

технических средств в составе энергоустановки, а в портативных энергоустановках небольшой мощности приходится проводить жесткий их отбор. Контроль выходного напряжения и тока нагрузки легко осуществляется с помощью блока согласования ЭХГ с нагрузкой. Что касается температурного контроля и контроля газовых потоков, то здесь приходится проводить очень тщательный выбор тех средств контроля, которые действительно необходимы. Что касается построения систем управления работой ЭХГ ТОТЭ, и создания соответствующих алгоритмов, то здесь целесообразно ориентироваться на современные методы управления динамическими объектами с использованием прогнозирующих моделей - Model Predictive Control (MPC) [16].

Литература

[1] M. Nagata, Y. Ytoh. H. Iwahara, "Dependence of observed overvoltages on the positioning of the reference electrode on the solid electrolyte"//Solid State Ionics **67** (1994) pp. 215-224.
[2] J. Winkler, P.V. Hendriksen, N, Bonanos, M. Mogensen, "Geometric Requirements of Solid Electrolyte Cells with a Reference Electrode"// Journal of Electrochemical Society **145** (1998) pp. 1184-1192.
[3] M.J. Jørgensen, S. Primdahl, M. Mogensen, "Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy"// Electrochimica Acta **44** (1999) pp. 4195-4201.
[4] D.D. MacDonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, New York, USA, 1977.
[5] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy – Theory Experiment and Application, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 2005, pp. 530.
[6] B.A. Boukamp "A nonliner least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical system"// Solid State Iouncs **20** (1986), pp. 31-44.
[7] Andrzej Lasia Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Springer Science +Business Media, Ney York, 2014.
[8] A.I. Smirnova, K.R. Ellwood, G.M. Crosbie, "Application of Fourier-Based Transforms to Impedance Spectra of Small-Diametre Tubular Solid Oxide Fuel Cells"// Journal of Electrochemical Society **148** (2001) pp. A610-A615.
[9] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, «Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells».// *J. Appl.Electrochem.*, **32**, p. 875 (2002).
[10] A. Leonide, «SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy», PhD thesis, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2010).
[11] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, "Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells"//*J. Electrochem. Soc.*, **155** (1), B36-B41 (2008).
[12] V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, "Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes"// *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B675- B679 (2008).
[13] A. Kromp, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, "Electrochemistry of Reformate Fueled Ni/8YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society ECS Transactions, 57 No 1 (2013), pp. 3063-3075.
[14] Keisuke Nagato, Naoki Shikazono, Masayuki Nakao, Jan Hayd, Dino Klotz, Ellen Ivers-Tiffée. "Parameter Identification on Polarization Resistance of SOFC Anode with Magnetically Aligned Ni"//11th European SOFC & SOE Forum, 1 - 4 July 2014, Lucerne/Switzerland, Ch.10, pp. 29-34.
[15] Hirofumi Sumi, Toshiaki Yamaguchi, Koichi Hamamoto, Toshio Suzuki, Yoshinobu Fujishiro. "Electrochemical analysis for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells in partial reducing and oxidizing conditions"// Solid State Ionics **262** (2014), pp. 407–410.
[16] B. Huang, Yu. Qi, AKM M. Murshed – Dynamic Modelling and Predictive Control in Solid Oxide Fuel Cells: First Principal and Data-based Approaches, First Edition. // John Wiley & Sons, Ltd. United Kingdom, 2013, pp. 323.

Источники энергии для новых рынков

А.М.Кашин

АО «Группа компаний ИнЭнерджи». 115201, Москва, 2-й Котляковский пер., д. 18

Energy Sources for New Markets

A.M.Kashin

JSC «lnEnergy group». 115201, Mocow, 2nd Kotlyakovskiy per. 18

e-mail: a.kashin@inenergy.ru

DOI:10.26201/ISSP.2019/FC.99

Масштабный технологический сдвиг, происходящий в глобальной экономике связан с переходом к активному использованию электрохимических технологий в энергетике, транспорте, портативной технике. Наиболее заметны следующие тренды: возобновляемые источники энергии, распределенная генерация и накопление энергии, повышение эффективности использования топлива, электрический транспорт, повышение мобильности людей и инфраструктуры, высокие требования к экологии.

Роль электрохимических технологий возрастает. Их можно отнести к категории «сквозных» технологий, так как источники энергии, разрабатываемые на их основе, необходимы практически для всех рынков. Динамика мировых рынков подтверждает глобальный характер происходящих изменений.

В современной России сохранилась передовая электрохимическая школа, позволяющая разрабатывать передовые технологии в области химических источников тока. Обилие высококвалифицированных инженерно-научных кадров, недооцененных на постсоветском пространстве, достаточно емкий локальный рынок, географическое многообразие, благоприятная конъюнктура для экспорта продуктов и технологий — все это создает идеальные предпосылки для глобального успеха высокотехнологичной отрасли электрохимических технологий. Эту отрасль нужно воссоздать.

В области электрохимических технологий Группа компаний «ИнЭнерджи» формирует среду, связывающую науку и глобальный рынок в единое пространство, включающее основных значимых игроков различного профиля: ведущие академические институты, национальные исследовательские центры, молодые высокотехнологичные компании, современные производства. Полностью понимая структуру добавленной стоимости производимых и разрабатываемых продуктов, мы влияем на глобальные технологические траектории, создаем новые рынки и возможности.

Модель деятельности компании позволяет формировать спрос на исследования и технологии и через маркетинг научных идей и разработок создавать новые рыночные ниши. Проведенная аналитическая работа позволила сформировать ясный вектор развития на среднесрочный горизонт 2025 г. и долгосрочный 2040 г.

Основа успеха «ИнЭнерджи» - это распределенный центр исследований и разработок в который входят совместные лаборатории с ведущими научными организациями среди которых. «ИнЭнерджи» является оператором Проектного офиса НТИ Energy Net «Новые и мобильные источники энергии» и индустриальным партнером Центра компетенций на базе Института проблем химической физики РАН.

Фундаментальная наука становится важнейшим ресурсом для создания новых рынков. Это – важнейший национальный актив для решения приоритетных задач. В связи с этим особая роль отведена Российской Академии Наук в научном сопровождении данной инициативы, в разработках и внедрении механизмов промышленного и инновационного развития, в ее тесном взаимодействии с бизнес структурами и компаниями.

Проект «Электрохимия», в рамках работы Совета по приоритетному направлению научно-технологического развития Российской Федерации, призван обеспечить «импортоопережение» на глобальном рынке. Он представляет собой аналог «Атомного проекта» в области электрохимии, который построен на сетецентрических принципах. Для реализации КНТП формируется Консорциум, состоящий из научных и производственных организаций. В логике КНТП индустриальный партнер или консорциум должен формировать направление совместно с научными организациями, участвовать в координации программы с другими инструментами поддержки, а не выбираться под отдельный проект.

В современной России существует большое количество программ и инструментов поддержки науки, предпринимательских инициатив, инноваций, создания и развития производств и т. д. Однако все эти инструменты слабо скоординированы в технологической плоскости. Если мы сможем скоординировать нашу совместную деятельности на всех уровнях взаимодействия и правильно выбрать направления, у нас есть серьезные шансы на успех и выдвижение России на роль мирового лидера в высокотехнологичной отрасли электрохимических технологий.

Материалы для создания топливных элементов в России: Современное состояние и перспективы

Ярославцев А.Б.

Институт общей и неорганической химии им.Н.С. Курнакова РАН

Materials for Fuel Cells Creation in Russia: Current State and Prospects.

Yaroslavtsev A.B.

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.69

Топливные элементы в России имеют достаточно продолжительную историю. Опытные образцы топливных элементов, были созданы при разработке космических кораблей «Буран». Мембраной в них служили сначала циркулирующий раствор щелочи, а затем асбестовые матрицы, пропитанные раствором щелочи. К настоящему времени создан целый ряд разнообразных топливных элементов, основные типы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1.Основные типы топливных элементов (ТЭ)

Тип ТЭ	Рабочая температура, ^{o}C	Топливо	Мембрана
Метанольные	60	метанол	Nafion
Низкотемпературные	60-150	водород	Nafion, Aquion, пористые, наполненные раствором щелочи
Среднетемпературные	150-220	водород	ПБИ, кислые сульфаты, кислые фосфаты, наполненные фосфорной кислотой
Высокотемпературные	600-850	водород	Расплавы карбонатов, оксидные системы

Подавляющее большинство представленных на рынке ТЭ использует в качестве топлива водород. Это обусловлено высокой эффективностью его электрокаталитического окисления на платине и электрокатализаторах ТЭ. Единственным исключением являются так называемые прямые метанольные ТЭ, использующие метанол. Однако в этом случае возникают достаточно большие проблемы, связанные с медленным окислением сорбированного топлива и интермедиатов процесса окисления, блокирующих поверхность катализатора. Поэтому, несмотря на очевидные преимущества хранения и транспортировки метанола, его используют лишь для решения ограниченного круга задач. ТЭ, работающие при низких температурах, используют два основных типа мембран - пористые среды, пропитанные водным раствором щелочей и полимерные протонпроводящие мембраны. Несмотря на то, что именно щелочные ТЭ положили начало успешного использования водородной энергетики в космосе, в настоящее время они не выдерживают конкуренции с твердополимерными ТЭ, доминирующим на мировом рынке. В качестве твердого электролита в твердополимерных ТЭ в подавляющем большинстве случаев используют

перфторированные сульфакатионитные мембраны типа Nafion. Перфторированная матрица обеспечивает высокую стабильность таких мембран, а локализованные на боковых цепочках ионы $–SO_3H$, обеспечивают поглощение значительного количества воды и при диссоциации в образующемся внутрипоровом растворе, - высокую протонную проводимость мембран. Следует заметить, что в последние годы значительное внимание уделяется и низкотемпературным ТЭ с анионообменными мембранами, содержащими аммониевые основания. Однако в России эти работы пока не получили развития.

В качестве аналога мембран Нафион на российском рынке долгое время позиционировались мембраны МФ-4СК, производимые фирмой Пласполимер. Однако в связи с отсутствием сырья продукция этой фирмы вряд ли может обеспечить потребности современного производства ТЭ. В то же время в последние годы активизировались попытки возрождения подобного производства в различных регионах России. При этом предпочтение, видимо, будет отдаваться мембранам с укороченными боковыми цепочками типа Aquion [1,2]. Одновременно предпринимаются и попытки получения более дешевых мембран, в частности, с использованием прививочной полимеризации [3]. Отдельно стоит отметить работы по созданию гибридных мембран, содержащих наночастицы неорганических допантов [4]. Такие материалы могут отличаться повышенной проводимостью, более низкой проницаемостью топлива и обеспечить высокую проводимость при пониженной влажности [5]. Рядом научных коллективов ведутся и разработки катализаторов для низкотемпературных ТЭ, среди которых можно выделить работы, проводимые в Ростовском ГУ, в ИФХЭ РАН и ИПХФ РАН. Наиболее активно развиваются исследования, связанные с синтезом катализаторов типа «ядро в оболочке» с повышенной активностью и на оксидном носителе, отличающиеся повышенной толерантностью к примесям CO [6,7].

Некоторую конкуренцию низкотемпературным могут составить твердооксидные ТЭ (ТОТЭ), разработка которых наиболее активно ведется в ИФТТ РАН и ИВТЭ УрО РАН. В обоих коллективах предпочтение отдается мембранам на основе оксида циркония, причем в ИФТТ РАН развиваются работы по двойному допированию, которое позволяет добиться максимального выигрыша в проводимости [8]. Основным преимуществом ТОТЭ является возможность использования водорода, содержащего значительные количества CO, включая синтез-газ. Упоминается возможность работы ТОТЭ на любом виде топлива, включая природный газ. Однако на практике обычно сначала проводится конверсия водородсодержащего топлива. Другим преимуществом ТОТЭ являются сравнительно высокие значения КПД. Однако сложность производства, высокий вес и длительность запуска ТОТЭ приводят к тому, что их производство существенно уступает низкотемпературным ТЭ и ориентировано в основном на стационарные установки.

Можно полагать, что существенного улучшения показателей ТОТЭ можно будет достичь при внедрении установок на протонпроводящих оксидных материалах, разработка которых активно проводится в ИВТЭ УрО РАН и УрГУ [9]. Весьма перспективными могут быть работы по среднетемпературным ТЭ, для создания которых используются мембраны на основе кислых сульфатов или фосфатов щелочных металлов, приобретающих высокую проводимость в ограниченном интервале температур после протекания фазовых переходов. Существенно расширить диапазон рабочих температур удается при получении композитов на основе данных материалов с высокодисперсными оксидами или другими солевыми системами [10]. В качестве альтернативного подхода для данного диапазона температур можно отметить работы по использованию мембран на основе полибезимидазолов, допированных фосфорной кислотой [11]. Некоторого преимущества можно добиться при их допировании оксидными материалами и фосфорной кислотой[12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 17-79-30054.

Литература

[1] A.B.Yaroslavtsev, I.A. Stenina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, A.V. Desyatov / «Nanomaterials for Electrical Energy Storage.// in Comprehensive nanoscience and nanotechnology». Second edition. Ed. Andrews D.L., Lipson R.H., Nann T. V.5 Application of nanoscience. Ed. Bradshaw D.S. Elsevier. Academic. Press. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio. pp. 165-206 (2019)

[2] J. Li, M. Pana, 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)

[3] 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).

[4] E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev, «Prospects of practical application of hybrid membranes», *Petroleum Chemistry*, Vol. 56, pp.281-293 (2016)

[5] 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).

[6] А.А. Алексеенко, С.В. Беленов, В.С. Меньшиков, В.Е. Гутерман, «PT(Cu)/C-электрокатализаторы с пониженным содержанием платины», *Электрохимия*,Т. 54. с. 477-488 (2018).

[7] Lytkina A.A., Orekhova N.V., Yaroslavtsev A.B./ «Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol», Inorganic Materials, Vol. 54, No. 13, pp. 1315–1329 (2018).

[8] И.Е. Курицына, С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Ф.О. Милович, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, «Иссоедование электротрнспортных характеристик керамических монокристалличеких материалов состава $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.011}$). *Электрохимия.* Т. 54. с. 554-560 (2018).

[9] D.A. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E.V. Gorbova, A.K. Demin, P. Tsiakaras, «Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Progress in Materials Science*. T. 75. c. 38-79 (2016)

[10] Г.В. Лаврова, В.Г. Пономарева, И.В. Пономаренко, С.Д. Кирик, Н.Ф. Уваров, «Нанокомпозитные протонные проводники с мезопористыми оксидными добавками как перспективные мембраны для топливных элементов. *Электрохимия*. Т. 50. с. 676-675 (2014).

[11] Макулова С.А., Караванова Ю.А., Пономарев И.И., Стенина И.А., Жаринова М.Ю., Волкова Ю.А., Ярославцев А.Б. «Исследование ионной проводимости ионообменных мембран на основе политриазола и полинафтоиленимида. Мембраны и мембранные технологии». Т. 7. № 1. С. 14-19 (2017).

[12] Lysova A.A., Stenina I.A., Volkov A.O., Ponomarev I.I., Yaroslavtsev A.B. « Proton conductivity of hybrid membranes based on polybenzimidazoles and surface-sulfonated silica», Solid State Ionics. v.329. P.25-30(2019).

Протонно-керамические топливные элементы

М.В. Ананьев[1,2]

[1]*ИВТЭ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Академическая, д.20*
[2]*УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Мира, д. 19*

Protonic ceramic fuel cells

M.V. Ananyev[1,2]

[1]*Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620990, Yekaterinburg, Sverdlovskaya obl., ul. Akademichskaya, 20*
[2]*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg,Sverdlovskaya obl., ul. Mira, 19*

e-mail: m.ananyev@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.83

Электрохимические устройства на оксидных протонных электролитах в последнее время привлекают все большее внимание исследователей и разработчиков топливных элементов и электролизеров, благодаря двум неоспоримым преимуществам протонно-керамических электрохимических устройств перед твердооксидными с керамической кислородпроводящей мембраной: средний интервал рабочих температур (400−700 °C) и возможность прямой пароводяной или углекислотной конверсии углеводородного топлива на аноде, что существенным образом упрощает конструкцию электрохимического генератора на основе протонно-керамического топливного элемента (ПКТЭ).

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН) активно ведутся как научные работы, связанные с пониманием природы дефектообразования и явлений переноса в оксидных протонпроводящих системах с различной упорядоченностью, структурой и электронной структурой; а также разрабатываются технологии формирования единичных элементов, обладающих высокими удельными мощностными характеристиками, а также способы сочленения единичных элементов в батарею. Нами рассматриваются варианты на несущем электролите, аноде и на несущей пористой инертной основе.

В рамках проекта РНФ (№16-13-00053) впервые для ряда оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ экспериментально изучены процессы растворения протонов как области окислительных (O_2-H_2O), так и в области восстановительных (H_2) атмосфер. Показано, что при описании растворения протонов в атмосфере кислорода, содержащей пары воды, необходимо рассматривать как процесс гидратации, так и процесс окисления оксидов. Впервые экспериментально показана растворимость протонов в атмосфере водорода, обнаружены изотопные эффекты растворимости изотопов водорода. Введение примеси и появление протонных дефектов в структуре исследуемых оксидов на основе скандата лантана приводит к изменению локального порядка, электронной структуры и динамики решетки, что показано методами ЯМР и экспериментами по диффузному отражению и дифракции нейтронов.

Впервые определены области преимущественной локализации протонов (дейтеронов) в структуре скандата лантана методом нейтронографии: показано существование двух позиций ионов водорода: дейтероны в основном сосредоточены вокруг апикального кислорода позиции O1 структуры перовскита, дополнительная

ядерная плотность дейтеронов обнаружена и рядом со структурной позицией O_2. Межатомные расстояния OD близки 1 Å, что соответствует теоретическим ожиданиям.

Впервые проведены исследования электронной структуры протонпроводящих оксидов на основе скандата лантана комплексом оптических методов после обработки в атмосферах, содержащих кислород, пары воды и водород. Показана существенная роль F^+ и F^0 центров в формировании дефектной структуры запрещенной зоны вблизи дна зоны проводимости протонпроводящих оксидов и в механизмах электронной компенсации при инкорпорировании протонов из атмосфер, содержащих пары воды и молекулярный водород.

Изучены процессы упорядочения и разупорядочения при инкорпорировании воды и водорода методом ядерного магнитного резонанса в режиме MAS для оксидов на основе скандата лантана. Определены частоты перескоков протонов по временам спин-решеточной релаксации на ядре скандия. Показано, что динамическое усреднение квадрупольно-расщепленной линии за счет протонной динамики начинается задолго до появления сколько-нибудь значимого уровня протонной проводимости, что явно указывает на локальную динамику протонов при низких (докомнатных) температурах.

Впервые проведено систематическое исследование электродных материалов, работающих в контакте с протонпроводящим электролитом на основе $La(Sr)ScO_3$. Показано, что наиболее высокую электрохимическую активность имеют композиционные материалы для воздушного электрода на основе $LaNi(Fe)O_3$ и $La(Sr)ScO_3$, показывающие определяющую роль трехфазной границы в электродном процессе. Данные материалы для кислородного электрода совместимы с электролитом на основе скандата лантана, не требуют формирования барьерного слоя, толерантны по отношению к примесям оксидов углерода и серы. Среди материалов для топливного электрода наиболее высокие характеристики показали композиционные керметные материалы на основе никеля и электролитов La(Sr)ScO3 и SrCe(Sc)O3. Керметы на основе никеля и цената стронция имеют высокую электрохимическую активность в атмосферах нериформированного метана.

При поддержке ГК «ИнЭнерджи» разработаны технологические приемы для нанесения электродов на цилиндрические основы из электролита для изготовления симметричных ячеек и единичных элементов на основе выбранных протонпроводящих электролитов и электродных материалов. Отработаны режимы припекания кислородного электрода на основе никелитов лантанидов и топливных электродов на основе композита никель-кермета. Для предотвращения взаимодействия между электролитом и электродным материалом разработан состав и отработаны режимы припекания «барьерного» слоя на основе цената стронция, допированного скандием.

Впервые изучена стабильность выбранных функциональных материалов в различных атмосферах для оценки их применимости в протонно-керамических электрохимических устройствах. Впервые проведены эксперименты по инкорпорированию протонов в оксиды на основе скандата лантана в атмосферах, содержащих диоксид углерода. Показано, что в атмосфере диоксида углерода данные электролиты устойчивы и не показывают заметного отравления по сравнению с популярными в литературе электролитами на основе цената-цирконата бария.

Впервые на электрохимической ячейке с золотыми токовыводами, исключающими на них конверсию метана, показана возможность прямой пароводяной конверсии метана в анодном пространстве топливного элемента на основе протонпроводящего электролита $La(Sr)ScO_3$. Нами показано, что в температурном интервале 400-700 °C происходит пароводяная конверсия метана без зауглероживания анода, благодаря отсутствию подвода кислорода со стороны катода через электролит, как это наблюдается в твердооксидных топливных элементах с кислород-ионной керамической мембраной. Зауглероживание наблюдается при температуре 800°C и выше, когда протонпроводящий электролит начинает обладать заметной кислород-ионной

проводимостью. Полученные данные открывают возможность к использованию протонно-керамических топливных элементов на основе протонпроводящей керамической мембраны из $La(Sr)ScO_3$, обладающей высокой устойчивостью и толерантностью к оксидам углерода, серы, в электрохимических генераторах, минуя внешний риформинг углеводородов, что существенно повышает массогабаритные характеристики и энергоэффективность установки. Работа при температурах 500-700°C существенно повышает время жизни таких устройств благодаря более низким скоростям деградации функциональных материалов.

В рамках гранта Президента ведутся работы по исследованию механизма инкорпорирования метана в материалы с протонной проводимостью методами изотопного обмена H/D и $^{12}C/^{13}C$ молекулярного метана с оксидной системой.

Ниже на рисунке представлен первая батарея ПКТЭ, изготовленная в России в ИВТЭ УрО РАН на несущем протонпроводящем электролите на основе скандата лантана и ее характеристика при прямой подаче смеси CH_4-H_2O в анодное пространство.

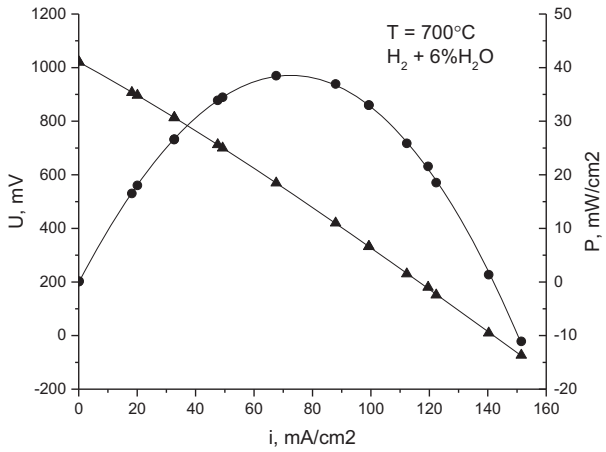


Рис. Батареи ПКТЭ на несущем протонпроводящем электролите на основе скандата лантана и характеристика такого элемента в увлажненном метане

Благодарности

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории ТОТЭ и электрохимического материаловедения за их энтузиазм и преданную работу над проектом по созданию ПКТЭ. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект №16-13-00053) и ГК «ИнЭнерджи» и гранта Президента РФ (МД-6758.2018.3).

Литература

[1] A.S. Farlenkov, L.P. Putilov, M.V. Ananyev, E.P. Antonova, V.A. Eremin, A.Yu. Stroeva, E.A. Sherstobitova, V.I. Voronin, I.F. Berger, V.I. Tsidilkovski, and V.P. Gorelov “Water uptake, ionic and hole transport in $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$” *Solid State Ionics*, 306, 126-136 (2017).

[2] M.V. Ananyev, A.S. Farlenkov, and E.Kh. Kurumchin “Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: Theory and experiment” *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (29), 13373-13382 (2018).

[3] M.I. Vlasov, V.M. Zainullina, M.A. Korotin, A.S. Farlenkov, and M.V. Ananyev “Effect of proton uptake on the structure of energy levels in the band-gap of Sr-doped $LaScO_3$: diffuse reflectance spectroscopy and coherent potential approximation calculations” *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 21, 7989-7995 (2019).

Микротрубчатые твердооксидные топливные элементы

Немудрый А. П., Попов М. П.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия
e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Microtubular solid oxide fuel cells

Nemudry A. P., Popov M. P.

Institute of solid state chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk, Russia

e-mail: nemudry@solid.nsc.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.51

Создание высокоэффективных и дешевых твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), способных с высокой эффективностью конвертировать химическую энергию органического топлива непосредственно в электроэнергию, особо актуальны для России, поскольку две трети российских территорий (Дальний Восток, Сибирь и Арктика) малопригодны для централизованной энергетики. В связи с этим на рынке существует огромная потребность в ТОТЭ мощностью от 1 Вт до 1 кВт для мобильных и портативных устройств (военные приборы, электромобили, гаджеты и т.д.). Требованиями к таким генераторам электроэнергии являются высокая удельная мощность, прочность и возможность быстрого запуска, устойчивостью к термоциклированию и электрической нагрузке, что может быть реализовано на микротрубчатых (МТ) ТОТЭ [1-3].

Разработка технологии изготовления МТ ТОТЭ является необходимым этапом в разработке новых эффективных генераторов тока для распределенной генерации и портативных потребителей (данная тематика является элементом сквозной технологии «Новые и мобильные источники энергии»). Разработка МТ ТОТЭ, которые обладают высокой удельной мощностью, прочностью и возможностью быстрого запуска позволят вывести МТ ТОТЭ на рынок мобильных и портативных устройств, масштаб которого сложно переоценить (военная техника, транспорт, электроника и т.д.).

В данной работе приведены результаты разработки микротрубчатых ТОТЭ методом фазовой инверсии и dip-coating. Измерены вольтамперные характеристики модельных микротрубчатых ТОТЭ с применением в качестве топлива водорода и синтез-газа.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТМ СО РАН (номер проекта АААА-А17-117030310277-6) и при поддержке ООО «ИнЭнерджи».

Литература

[1] K. Kendall, G. Sales, «Institute of Energy», *2nd Int Conf on Ceramics in Energy Applications* London, pp.55–63 (1994).
[2] V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A.G. Olabi, S. Cordiner, D. Meissner «Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities», Journal of Power Sources V.193, pp.387–399 (2009).
[3] W. Wang, J. Qu, P. S. B. Julião, Z. Shao, «Recent Advances in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Liquid Oxygenated Hydrocarbon Fuels: A Mini Review», *Energy Technol.,* vol. 7, pp.33–44 (2019).

Особенности переноса заряда в молибден - содержащих ферритах

М.В.Патракеев[1], **О.В.Меркулов**[1], **Е.Н.Наумович**[2], **А.А. Марков**[1], **И.А.Леонидов**[1]

[1]*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайска, д.91*
[2]*Department of High Temperature Electrochemical Processes, Institute of Power Engineering, Augustowka 36, 02-981 Warsaw, Poland*

Features of charge transfer in molybdenum - containing ferrites

M.V.Patrakeev[1], **O.V.Merkulov**[1], **E.N.Naumovich**[2], **A.A.Markov**[1], **I.A.Leonidov**[1]

[1]*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 620990, Ekaterinburg, Pervomayskaya, 91*
[2]*Department of High Temperature Electrochemical Processes, Institute of Power Engineering, Augustowka 36, 02-981 Warsaw, Poland*

e-mail: patrakeev@ihim.uran.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.55

Перовскиты $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ привлекают большое внимание как потенциальные анодные материалы с высокой электропроводностью, хорошей стабильностью и каталитической активностью в восстановительных условиях, толерантностью к серосодержащим соединениям и устойчивостью к коксованию [1, 2]. Благодаря указанному комплексу свойств данные анодные материалы могут работать в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), использующих в качестве топлива метан [3]. Кроме того, $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ (или $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$) демонстрирует хорошие характеристики как анода, так и катода в симметричных ТОТЭ [4]. Значительное количество исследований направлено на тестирование $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ и их производных как электродов единичных ТОТЭ с целью повышения удельной мощности. Однако эффективная разработка новых электродных материалов возможна лишь на основе всестороннего понимания природы процессов формирования и миграции носителей заряда в оксидах, а также механизмов воздействия окружающей среды на их свойства.

Настоящая работа направлена на исследование влияния концентрации молибдена в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ на структуру, кислородную нестехиометрию, параметры процессов образования дефектов, термодинамические и транспортные свойства материалов.
Оксиды $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ (x = 0.07, 0.15, 0.25) синтезировали глицин-нитратным методом. Параметры кристаллической структуры определяли полнопрофильным анализом результатов рентгеновской дифракции. Содержание кислорода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода измеряли методом кулонометрического титрования. Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Для описания равновесия дефектов использовали модель, учитывающую реакции окисления катионов Fe^{3+}:

$$2Fe^{3+} + V_O + \frac{1}{2}O_2 = 2Fe^{4+} + O^{2-}, \quad (1)$$

диспропорционирования заряда на ионах железа:

$$2Fe^{3+} = Fe^{4+} + Fe^{2+}, \quad (2)$$

и электронного обмена между ионами железа и молибдена:

$$Fe^{3+} + Mo^{5+} = Fe^{2+} + Mo^{6+}. \quad (3)$$

Учет взаимосвязей между концентрациями электронных носителей p-типа, локализованных на ионах железа (Fe^{4+}) и n-типа, локализованных на ионах железа (Fe^{2+}) и молибдена (Mo^{5+}), константами равновесия реакций (1) – K_{ox}, (2) – K_d, (3) – K_e, и парциальным давлением кислорода p_{O_2} позволил описать экспериментальные данные, представленные на рисунке 1, и рассчитать концентрации носителей заряда. Было установлено, в частности, что концентрация электронов, локализованных на молибдене, может в четыре раза превышать концентрацию электронов на ионах железа. Этот фактор должен в значительной степени увеличить электронную проводимость. В то же время модельные расчеты показали, что ионы кислорода из ближайшей координации катионов молибдена не участвуют в транспортных процессах, поэтому увеличение содержания молибдена в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ должно сопровождаться уменьшением ионной проводимости.

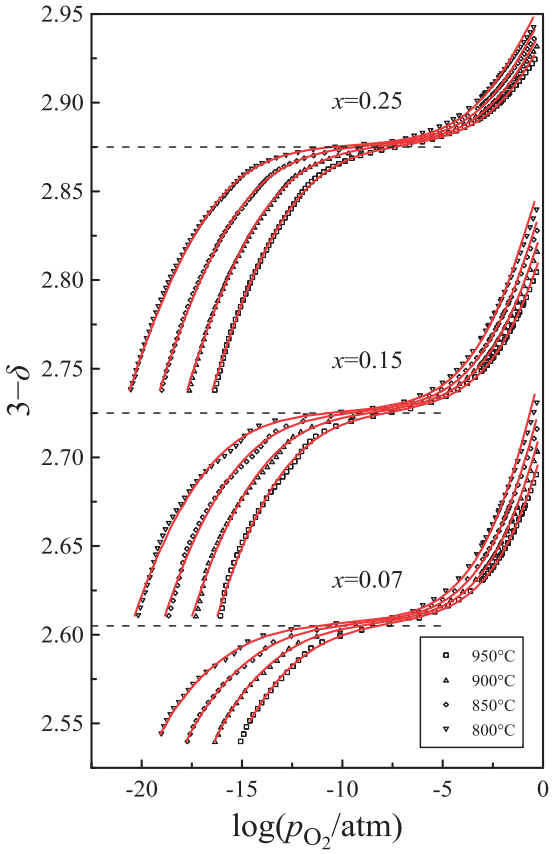


Рисунок 1 – результаты измерения кислородной нестехиометрии $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$. Линиями представлены результаты модельных расчетов

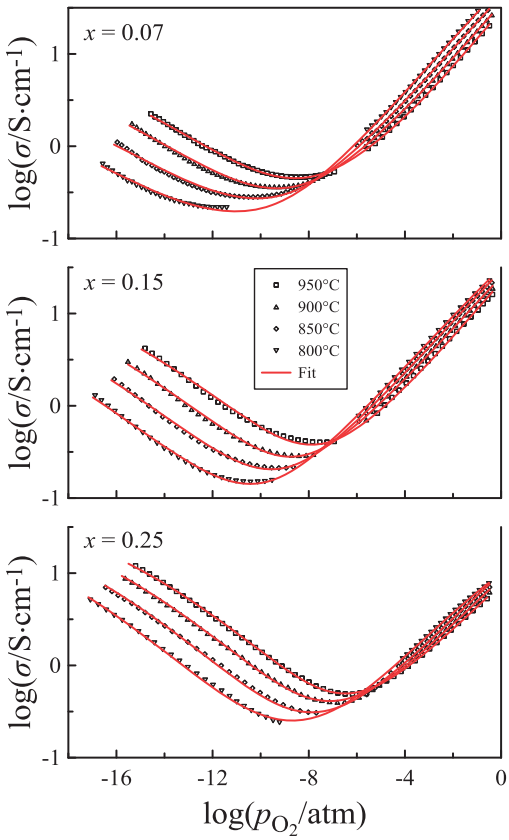


Рисунок 2 – результаты измерения электропроводности $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$. Линиями представлены результаты модельных расчетов

Полученные данные были использованы для описания изотермических зависимостей электропроводности оксидов. При анализе экспериментальных результатов была выработана модель, предполагающая линейную зависимость подвижности носителей p-типа от их концентрации (p): $\mu_p = \mu_p^0 + p \cdot \mu_p^1$, где μ_p^0 и μ_p^1 – температурно-зависимые константы. Общее выражение для электропроводности, имеющее вид:

$$\sigma = N \cdot e \cdot \left(n \cdot \mu_n + 2(3-\delta) \cdot \delta \cdot \mu_i' + p \cdot (\mu_p^0 + p \cdot \mu_p^1) \right), \quad (4)$$

позволило удовлетворительно описать экспериментальные данные, приведенные на рисунке 2, и рассчитать подвижности носителей заряда, представленные на рисунках 3 и 4. Следует отметить, что подвижность носителей n-типа, в отличие от носителей p-типа не зависит от содержания кислорода, но демонстрирует ускоряющийся рост при увеличении содержания молибдена. Эта тенденция становится особенно заметной с учетом значения μ_n для состава с x=0.3, полученного в работе [5]. Объяснить подобную зависимость позволяют результаты электронной дифракции $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$, показывающие наличие упорядоченных областей со структурой двойного перовскита $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в перовскитной матрице [5]. В отличие от разупорядоченного перовскита, для которого характерна подвижность электронов ~ 0.01 $см^2В^{-1}с^{-1}$, двойной перовскит $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ характеризуется подвижностью ~ 1 $см^2В^{-1}с^{-1}$. Объемная доля упорядоченных областей с высокой подвижностью должна увеличиваться с ростом содержания молибдена, поэтому зависимость $\mu_n(x)$ демонстрирует типичный перколяционный характер. Результаты расчета с использованием перколяционной модели, представленные на рисунке 4 сплошной линией, хорошо описывают экспериментальные данные и позволяют определить порог перколяции как x_c = 0.327±0.003. Практическая ценность данного результата состоит в том, что при выборе состава $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ для анодного материала наилучший баланс высокой проводимости и стабильности будет обеспечен при x ~ 0.33, т.е. чуть выше значения x_c.

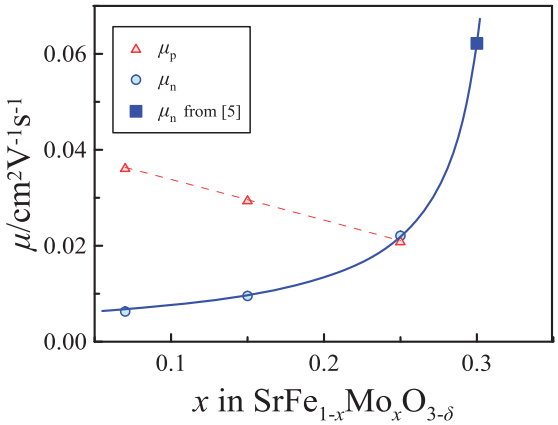


Рисунок 3 – Зависимость подвижности носителей n- и p-типа в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ от содержания кислорода

Рисунок 4 – Зависимость подвижности носителей n-типа и средней подвижности носителей p-типа в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ от x при 950 ºС.

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

Литература

[1] Q. Liu, D.E. Bugaris, G. Xiao, M. Chmara, S. Ma, H.-C. Zur Loye, M.D. Amiridis, F. Chen, “$Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ as a regenerative anode for solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, 196, 9148–9153 (2011).
[2] Z. Han, Y. Wang, Y. Yang, L. Li, Z. Yang, M. Han, ” High-performance SOFCs with impregnated $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ anodes toward sulfur resistance”, *J. Alloys Compd.* 703, 258–263 (2017).
[3] Z. Wang, Y. Tian and Y. Li,” Direct CH4 fuel cell using Sr_2FeMoO_6 as an anode material” *J. Power Sources*, 196, 6104–6109 (2011).
[4] Q. Liu, X. Dong, G. Xiao, F. Zhao and F. Chen, “A Novel Electrode Material for Symmetrical SOFCs” *Adv. Mater.*, 22, 5478–5482 (2010).
[5] O.V. Merkulov, A.A. Markov, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, E.V. Shalaeva, A.P. Tyutyunnik,V.L. Kozhevnikov, Structural features and high-temperature transport in $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$. Journal of Solid State Chemistry 258 (2018) 447–452.

Транспортные свойства протонпроводящих оксидных материалов на основе скандата лантана

А.В.Кузьмин[1,2], А.С.Лесничёва[1,2], А.Ю.Строева[1,2], М.С.Плеханов[1,2], С.А.Беляков[1], В.А.Воротников[1,2], А.С.Фарленков[1,2], Н.А.Шевырев [1,2], М.В.Ананьев[1,2]

[1]ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20
[2] УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

Transport properties of proton-conducting oxide materials based on lanthanum scandate

A.V.Kuzmin[1,2], A.S.Lesnichyova[1,2], A.Yu.Stroeva[1,2], M.S.Plekhanov[1,2], S.A. Belyakov[1], V.A.Vorotnikov[1,2], A.S. Farlenkov[1,2], N.A. Shevyryov [1,2], M.V. Ananyev[1,2]

[1]Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Ekaterinburg, Academicheskaya st., 20
[2]Ural federal university, 620002, Ekaterinburg, Mira st., 19

e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.89

Поиск оксидных материалов с высоким уровнем протонной проводимости обусловлен необходимостью создания высокоэффективных и экологичных устройств, в основе которых лежит работа электролитной мембраны, таких как топливные элементы, газовые сенсоры, электролизеры, приборы дозированной подачи водорода и водяного пара и т.д. В частности, применение протонпроводящих электролитов при создании твердооксидных топливных элементов позволяет безболезненно снизить рабочую температуру, т.к. процесс переноса протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислород-иона, а также увеличить эффективность использования топлива и существенно упростить конструкцию. Все эти факторы делают протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ) привлекательными в плане коммерциализации, а протонпроводящие оксиды – популярными объектами исследований.

Традиционно, большое внимание исследователей уделяется перовскитоподобным оксидам $A^{2+}B^{4+}O_3$, где A =Ba, Sr. Ca, B = Ce, Zr. Данные материалы характеризуются достаточно высокой ионной проводимостью, однако большое содержание в их составе катионов щелочноземельных металлов, активно взаимодействующих с водой и диоксидом углерода, и церия, склонного к перемене валентности в восстановительных атмосферах, отрицательно сказывается на стабильности свойств и может препятствовать их широкому практическому применению.

Более высокой химической устойчивостью и механической прочностью обладают перовскиты $A^{3+}B^{3+}O_3$. Исследования физико-химических свойств акцепторно-допированных твердых растворов $La_{1-x}A_xBO_{3-\alpha}$ (где A=Ca, Sr, Ba; B= Y, Yb, Sc, In, Lu) демонстрируют тенденцию повышения стабильности кристаллической решетки и увеличения проводимости с уменьшением радиуса катиона B. Таким образом, оксидные системы на основе скандата лантана, $LaScO_3$, также могут рассматриваться, как перспективные материалы для твердооксидных электрохимических устройств.

В рамках настоящей работы проведено всестороннее исследование транспортных свойств твердых растворов на основе скандата лантана при различных вариантах

допирования в зависимости от температуры и состава газовой фазы, выявлены закономерности создания оксидных материалов с оптимальными характеристиками.

В качестве перспективных материалов электролитной мембраны ПКТЭ рассмотрены твердые растворы $La_{1-x}A_xScO_{3-\alpha}$ (A=Ca, Sr). Для создания высокоплотной керамики разработана простая и экономичная методика синтеза порошков, основанная на цитрат-нитратном методе. Исследование транспортных свойств выполнено четырехзондовым методом на постоянном токе и методом электрохимического импеданса. При помощи методов распределения времен релаксации и эквивалентных схем оценены вклады объемной и граничнозеренной составляющих проводимости. Показано резко негативное влияние пористости на величину межзеренного сопротивления скандатов лантана. Парциальные вклады различных носителей заряда в общую проводимость (числа переноса) определяли путем измерения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода и методом э.д.с. с использованием кислородной и пароводяной концентрационных ячеек оригинальной конструкции. Показано, что на воздухе данные материалы являются смешанными ионно-дырочными проводниками, в восстановительной атмосфере – электролитами с преобладающей долей протонного переноса. Установлено, что оптимальным для электрохимических применений сочетанием свойств обладает состав $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (рис. 1,2). Выявлены причины снижения проводимости для кальций-допированного скандата лантана: ограниченная область существования твердых растворов и низкий уровень гидратации при взаимодействии с парами воды.

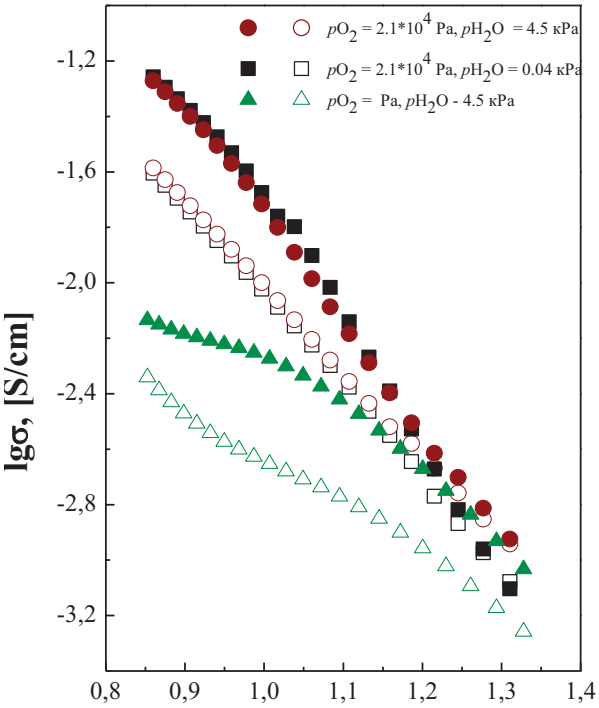


Рис. 1. Температурные зависимости общей проводимости керамики $La_{0,95}Sr_{0,05}ScO_{3-\delta}$ (открытые символы) и $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_{3-\delta}$ (закрытые символы) в окислительной и восстановительной атмосферах

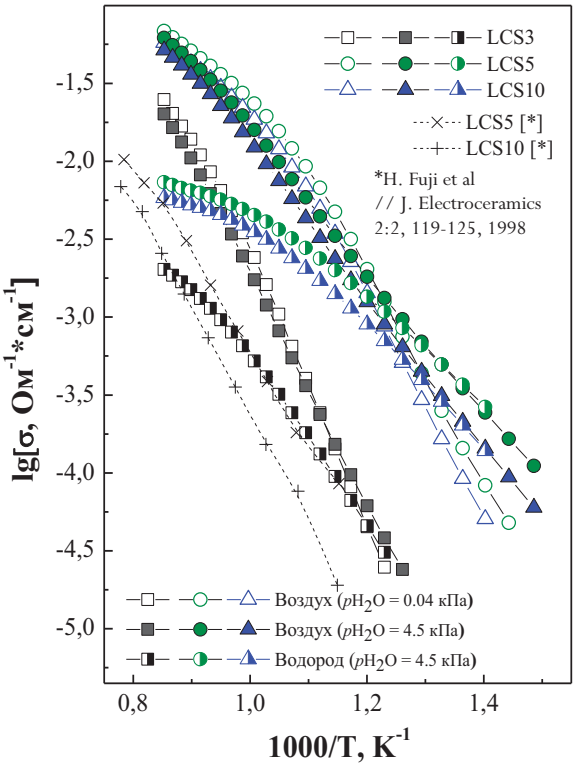


Рис. 2. Температурные зависимости общей проводимости керамики $La_{1-x}Ca_xScO_{3-\delta}$ (LCS) в окислительной и восстановительной атмосферах

Важное преимущество материалов на основе $LaScO_3$ заключается в возможности варьирования свойств материалов путем введения различных катионов-допантов, как в позицию A, так и в позицию B. В частности, это дает возможность менять соотношение ионной и электронной составляющих проводимости за счет допирования скандатов лантана катионами переходных металлов. Оксидные материалы со смешенной протонной, кислородной и электронной проводимостью могут применяться для создания электродов ПКТЭ, электролизеров и др. В рамках данной работы была изучена возможность формирования твердых растворов LSS и оксидов некоторых переходных металлов, а также изучено влияния присутствия переходных металлов в подрешетке скандия на транспортные свойства протонного электролита. Фазовый состав $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me – Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Mo) изучен методами РФА и РЭМ после обжига в окислительной и восстановительной атмосферах, с целью определить возможность использования материалов в анодном и катодном пространствах ПКТЭ. Влияние переходных металлов на транспортные свойства исследовано 4-х зондовым методом на постоянном токе при варьируемой температуре и pO_2.

В ходе исследований установлено существование твердых растворов замещения для составов $La_{0,9}Sr_{0,1}Sc_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, где M – Fe, Co, Mn; x = 0-0,1. Для однофазных материалов определены значения общей, ионной и электронной (дырочной) проводимости. Показано, что превалирующий типа разупорядочения изменяется с атомного на электронный в диапазоне концентраций допанта 5-10 ат. % (рис. 3). Наибольшую проводимость демонстрируют составы, содержащие кобальт в качестве допанта.

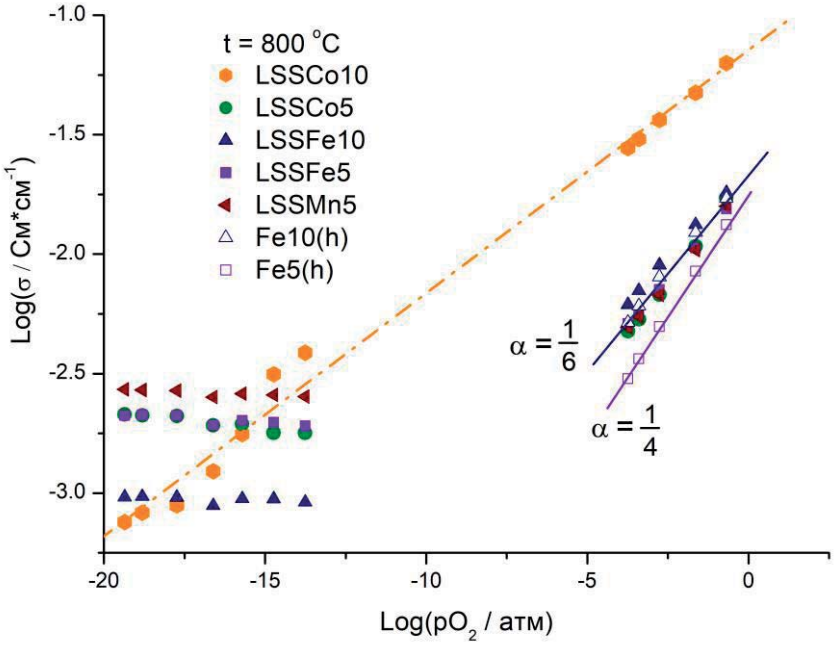


Рис. 3. Зависмости общей и дырочной проводимости $La_{0.9}Sr_{0.1}Sc_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me = Mn, Fe, Co) от парциального давления кислорода.

Исследования выполнены при частичной поддержке Российского научного фонда, проект 16-13-00053 «Разработка научных основ и создание новых высокоэффективных протон-проводящих мембран и электродных материалов для электрохимических приложений в водородной и возобновляемой энергетике». При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Sustainability and durability aspects of HT-PEMFC electrodes and membranes

K.M. Skupov[1], I.I. Ponomarev[1], A.D. Modestov[2], O.M. Zhigalina[3,4], D.Y. Razorenov[1], Iv.I. Ponomarev[1], V.G. Basu[3], A.E. Sufiyanova[3,4], Yu.M. Volfkovich[2], V.E. Sosenkin[2]

[1]*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Vavilova St., 28, Moscow, 119991, Russia*
[2]*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky Av., 31, Moscow 119071, Russia.*
[3]*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Leninsky Av., 59, Moscow, 119333, Russia*
[4]*Bauman Moscow State Technical University, 2nd Baumanskaya St., 5, Moscow, 105005, Russia,*

e-mail: kskupov@gmail.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.13

Durability issues remain one of the most important problems related to further development of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC). [1] An increase in electrode and membrane durability is required to improve HT-PEMFC membrane electrode assembly (MEA) performance and make the given type of fuel cells more technologically acceptable for commercial applications. [2]

Earlier we have shown platinized electrospun carbon nanofiber obtaining [3] suitable for HT-PEMFC applications in gas-diffusion electrodes (GDE). [4,5]

Nanofiber electrodes were obtained by the polyacrylonitrile (PAN) solution electrospinning method with following stabilization in air at 330 – 350 °C and pyrolysis under vacuum at 900 – 1000 °C. Addition of nickel and zirconium salts into the electrospinning solution leads to uniform distribution of these additives in the final nanofiber material after pyrolysis.

The method of standard contact porosimetry (MSCP) [6] was used for electrospun PAN based pyrolyzed carbon nanofibers to determine the impact of microporosity in total surface area. It is determined that, in general, the increase of stabilization temperature from 330 to 350 ^{o}C and/or the increase of pyrolysis temperature from 900 to 1000 ^{o}C leads to higher impact of macro- and mesoporosity with a simultaneous lowering of microporosity.

Platinum was deposited from hexachloroplatinic acid aqueous solution with formic acid addition. Different platinum nanoparticle morphology after heat treatment at 100 – 500 ^{o}C of carbon nanofibers with deposited platinum, such as needle-like and small size spherical was observed using transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) and EDX elemental mapping. Cyclic voltammetry (CV) was used for the samples with different platinum morphology to find electrochemically active surface area of platinum nanoparticle electrocatalyst. The CV data support higher stability to heat-treatment of needle-like form of platinum nanoparticles compared to small-size spherical ones. Durability of the electrodes and membranes was assessed by a comparison of polarization curve data after a number of start-stop MEA cycles which is used as a stress-test with initial values.

The study was financially supported by Russian Science Foundation (grant No. 18-13-00421).

References

[1] J. Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications." London: Springer-Verlag Limited (2008).

[2] R. Zeis “Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells” *Beilstein J Nanotechnol*, 6, 68-83 (2015).

[3] V.G. Zhigalina, O.M. Zhigalina, I.I. Ponomarev, K.M. Skupov, D.Y. Razorenov, I.I. Ponomarev, N.A. Kiselev, G. Leitinger, “Electron microscopy study of new composite materials based on electrospun carbon nanofibers” *CrystEngComm*, 19, 3792-3800 (2017).

[4] I.I. Ponomarev, Iv.I. Ponomarev, I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, D.Yu. Razorenov, Yu.A. Volkova, O.M. Zhigalina, V.G. Zhigalina, V.V. Grebenev, N.A. Kiselev, “Design of electrodes based on a carbon nanofiber nonwoven material for the membrane electrode assembly of a polybenzimidazole-membrane fuel cell” *Dokl. Chem*., 448 (2), 23-27 (2013).

[5] I.I. Ponomarev, K.M. Skupov, A.V. Naumkin, V.G. Basu, O.M. Zhigalina, D.Y. Razorenov, I.I. Ponomarev, Y.A. Volkova, “Probing of complex carbon nanofiber paper as gasdiffusion electrode for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell” *RSC Adv*., 9, 257-267 (2019)

[6] Yu.M. Volfkovich, V.E. Sosenkin, V.S. Bagotsky, “Structural and wetting properties of fuel cell components” *J. Power Sources*, 195 (17), 5429-5441 (2010).

Функциональные свойства и электрохимическая активность электродов $(La,Ca)(Cr,Fe)O_{3-\delta}$ в окислительных и восстановительных условиях

В.А. Колотыгин, А.И. Иванов, Н.Б. Кострецова, В.В. Хартон

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

Functional properties and electrochemical activity of $(La,Ca)(Cr,Fe)O_{3-\delta}$ electrodes under oxidizing and reducing conditions

V.A. Kolotygin, A.I. Ivanov, N.B. Kostretsova, V.V. Kharton

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

e-mail: kolotygin@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.21

Материалы на основе $(La,Sr)(Cr,Fe)O_3$ проявляют высокую активность в процессах электрохимического окисления топлива при температурах 700-900 ºС. В частности, в работе [1] было показано, что соединения $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (x = 0.3, 0.4) сохраняют приемлемый уровень электропроводности (30-40 См/см) даже в анодных условиях, что обеспечивает низкий уровень перенапряжения при анодном окислении водорода на соответствующих элекродах. Была продемонстрирована повышенная по сравнению с никелевыми композитами стабильность анодов $(La,Sr)(Cr,Fe)O_3$ в углеводородном топливе [2], в присутствии серосодержащих соединений [2] или фосфина [3]. Катоды на основе данных материалов также проявляют удовлетворительный уровень активности [4], что позволяет рассматривать соединения $(La,Sr)(Cr,Fe)O_3$ в качестве электродов симметричных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Их существенным преимуществом также является наличие хрома в составе, что делает электроды невосприимчивыми к загрязнению хромом за счет диффузии последнего через газовую фазу или поверхность.

Примечательно, что железо в данных материалах существует преимущественно в состоянии Fe^{3+}, независимо от соотношения Fe:Cr или внешних условий [1]. Благодаря этой особенности, электропроводность (и, следовательно, анодная активность) как в катодных, так и анодных условиях увеличивается при увеличении содержания хрома. В связи с этим, представляет интерес поведение Ca-замещенных аналогов, поскольку из-за меньшей длины связи Fe-O или Cr-O и структурных различий ожидается меньший уровень кислородных потерь при восстановлении, обеспечивающий более высокую термомеханическую стабильность для $(La,Ca)(Cr,Fe)O_3$ по сравнению с $(La,Sr)(Cr,Fe)O_3$.

Твердые растворы $(La_{0.75}Ca_{0.25})_{0.95}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($0.3<x<0.9$) были синтезированы глицин-нитратным способом из стехиометрических количеств $La(NO_3)_3\times6H_2O$, $Ca(NO_3)_2\times4H_2O$, $FeC_2O_4\times2H_2O$ и $Cr(NO_3)_3\times9H_2O$ и 1.5-кратного избытка глицина. Синтезированные однофазные материалы обладают перовскитной решеткой с орторомбическим искажением. При нагревании происходит обратимый переход в

гексагональную структуру, температура которого увеличивается с содержанием железа, что продемонстрировано на дилатометрических кривых, изображенных на Рис. 1.

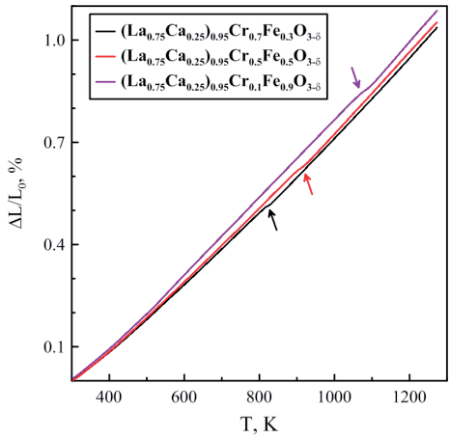


Рис. 1. Зависимости относительного удлинения керамических образцов $(La_{0.75}Ca_{0.25})_{0.95}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ при нагреве на воздухе. Стрелками обозначены фазовые переходы.

Коэффициенты термического расширения составляют $(10.5\text{-}11.0)\times10^{-6}$ K^{-1}, при увеличении соотношения Fe:Cr происходит их незначительное возрастание. Линейное химическое расширение, связанное с кислородным обменом с газовой средой, составляет 0.10-0.15%, что приемлемо для механической совместимости с материалами электролитов.

В отличие от Sr-содержащих аналогов, проводимость $(La_{0.75}Ca_{0.25})_{0.95}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ увеличивается с содержанием железа, предполагая участие атомов $Fe^{4+/3+}$ в электронном переносе. Удельная электропроводность составляет 10-30 См/см при температурах 700-1000 ºС в окислительных условиях и практически не меняется при умеренном восстановлении, благодаря слабому кислородному обмену с окружающей средой (что особенно характерно для материалов с высоким содержанием хрома). В атмосфере увлаженного H_2-Ar проводимость уменьшается до 0.1-0.7 См/см (Рис. 2) вследствие кислородных потерь и снижения концентрации Cr^{4+}, ответственных за электронный перенос, а в случае материалов с повышенным содержанием железа - из-за частичного фазового разложения.

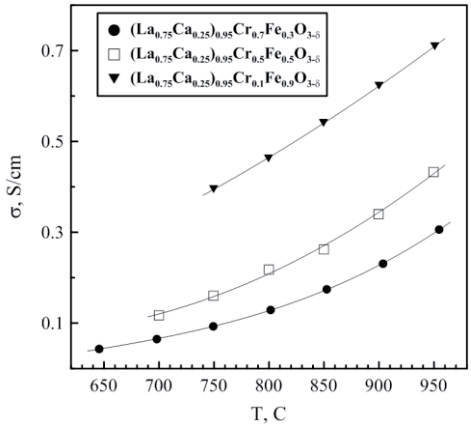


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности материалов в атмосфере увлажненного H_2-Ar.

Невысокий уровень проводимости, продемонстрированный материалами, может привести к замедленной электрохимической кинетике. В частности, это проявляется в сравнительно высоком поляризационном сопротивлении катодов и анодов на основе

изучаемых материалов (Рис. 3). Анализ годографов импеданса при нулевом токе показывает, что электрохимический процесс как в катодных, так и анодных условиях лимитируется как минимум 3-мя стадиями. Уменьшение концентрации кислорода и водорода приводит к увеличению сопротивления в средне- (1-100 Гц) и низкочастотном (1-100 мГц) интервале, в связи с чем, можно предположить, что указанные эффекты связаны с адсорбцией/поверхностной диффузией компонентов-участников электрохимического процесса, а также с их замедленной диффузией в газовой фазе. Стоит отметить, что несмотря на более низкую проводимость материала в восстановительных условиях, поляризационное сопротивление анодов в 2-4 раза ниже по сравнению с аналогичными катодами. В качестве одного из методов улучшения электрохимических свойств в дальнейшем может быть предложена модификация электродных слоев каталитически-активными компонентами.

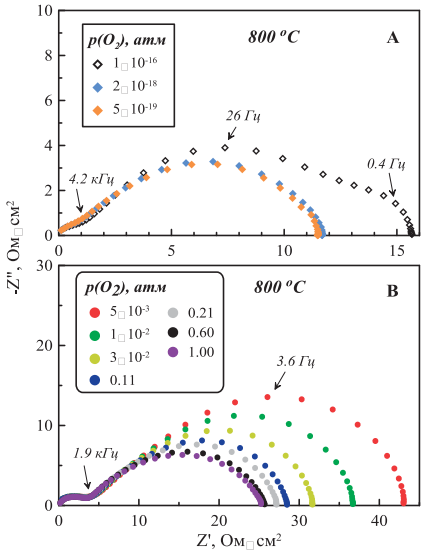


Рис. 3. Годографы импеданса, полученные для анода на основе $(La_{0.75}Ca_{0.25})_{0.95}Cr_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ на электролите LSGM с подслоем GDC, при 800 ºC в анодных (A) и катодных (B) условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] M.F. Lü, E.V. Tsipis, J.C. Waerenborgh, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, S.I. Bredikhin, V.V. Kharton, “Thermomechanical, transport and anodic properties of perovskite-type $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Cr_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$”, *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 59-69 (2012).

[2] N. Danilovic, A. Vincent, J.L. Luo, K.T. Chuang, R. Hui, A.R. Sanger, “Correlation of Fuel Cell Anode Electrocatalytic and ex situ Catalytic Activity of Perovskites $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}X_{0.5}O_3$ (X = Ti, Mn, Fe, Co)”, *Chem. Mater.*, vol. 22, №3, pp. 957-965 (2010).

[3] M. Gong, D. Bierschenk, J. Haag, K.R. Poeppelmeier, S.A. Barnett, C. Xu, J.W. Zondlo, X. Liu, “Degradation of $LaSr_2Fe_2CrO_{9-\delta}$ solid oxide fuel cell anodes in phosphine-containing fuels”, *J. Power Sources*, vol. 195, №13, pp. 4013-4021 (2010).

[4] J. Pena-Martinez, D. Marrero-Lopez, D. Perez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, P. Nunez, “Performance of XSCoF (X = Ba, La and Sm) and LSCrX′ (X′ = Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for IT-SOFC”, *Electrochim. Acta*, vol. 52, № 9, pp. 2950-2958 (2007).

Физико-химические свойства $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1) как потенциальных компонентов стеклокерамических герметиков для высокотемпературных применений

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

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

Physicochemical properties of $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1) as potential components of high temperature glass-ceramic sealants for high temperature applications

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 Osipyan, 2

e-mail: kostretsova@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.79

На сегодняшний день создание высокотемпературных электрохимических устройств, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), твердооксидные электролизеры (ТОЭ) и т.д. считается высоко востребованным направлением развития науки и технологии. Важным этапом этого процесса является разработка высокотемпературных герметизирующих материалов, применимых не только непосредственно при сборке соответствующего устройства, но и на промежуточных стадиях его создания, в частности, при лабораторных исследованиях его функциональных частей. Подобные высокотемпературные герметики служат для механического скрепления компонентов ячейки, для разделения газовых пространств, обеспечивают электрическую изоляцию, а также выполняют ряд других функций [1]. Применение материалов такого рода также обосновано и при выполнении более специфических задач, таких как внедрение кислородного сенсора непосредственно в батарею или устранение дефектов в мембранно-электродных блоках большого масштаба.

Для корректной работы устройств, герметизирующие материалы должны отвечать ряду требований, основными из которых являются отсутствие газопроницаемости, высокое удельное сопротивление (>10^5 Ом×см) и значение коэффициента термического расширения (КТР), близкое к соответствующим величинам для других компонентов [2]. Кроме того, необходимы высокая адгезия к поверхностям элементов электрохимических устройств, химическая инертность по отношению к данным материалам, термическая стабильность герметиков при термоциклировании, а также минимально возможное образование летучих соединений в процессе работы устройства.

На данный момент распространены 3 типа герметиков: герметизирующие припои, компрессионные уплотнения (слюда и слюдокерамика), а также широкий спектр стекол и стеклокерамических материалов, изменение структуры и состава которых позволяет варьировать в широком диапазоне термомеханические и прочностные характеристики герметиков. Применение герметизирующих соединений на основе различных стеклокерамик представляется перспективным также с точки зрения относительной

дешевизны их компонентов, что позволит снизить затраты на производство и применение герметиков.

В связи с этим важной задачей является исследование физико-химических и термомеханических свойств алюмосиликатов системы $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1) со структурой геленита и стеклокерамических материалов на их основе с целью оценки их потенциального использования применимости в качестве прекурсоров высокотемпературных герметизирующих материалов.

Исследование керамических материалов состава $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1) и композиционного материала с добавлением диоксида циркония проводилось, исходя из предположения, что данная фаза будет основной в керамической составляющей получаемых стеклокерамических композитов, которые непосредственно могут быть рассмотрены, как потенциальные компоненты высокотемпературных герметиков.

Материалы состава $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1), а также композиционные соединения $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1) + ZrO_2 (9 мол. %) были синтезированы твердофазным методом на воздухе. С помощью высокотемпературной дилатометрии было показано, что частичное замещение катионов стронция кальцием приводит к незначительному увеличению коэффициентов термического расширения (КТР). Тем не менее, уровень КТР составляет (8 - 9) × 10^{-6} K^{-1}, указывая на необходимость добавления в материал герметика дополнительных компонентов с более высоким КТР. Методом импедансной спектроскопии установлено, что электроизоляционные свойства материалов удовлетворяют предъявляемым требованиям; в частности, удельное сопротивление $SrCaAl_2SiO_7$ имеет значение ~70 МОм×см при 1173 К. Проводимость проявляет термически-активированный характер. Энергия активации проводимости соединений $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ составляет ~230 кДж/моль и практически не зависит от состава материала. Добавление к составу диоксида циркония привело к росту энергии активации до 270 кДж/моль.

Измерения чисел кислород-ионного переноса методом ЭДС на градиенте воздух/кислород показали, что для материала с добавлением ZrO_2 наблюдаются более высокие значения парциальных проводимостей (ионной и электронной), что позволяет предположить возможное образование непрерывной сети кислород-проводящих каналов в структуре композита. При этом независимо от состава материала отмечается доминирующая кислород-ионная проводимость; доля электронной проводимости не превышает 5%. Такое соотношение парциальных долей проводимости особенно важно для предотвращения возникновения кислород-ионной проницаемости, которая становится возможной при сопоставимых друг с другом соотношениях [3].

Путем закалки расплава соответствующих оксидов в стехиометрическом соотношении были получены стеклокерамические композиты, обеспечивающие герметичное соединение керамических компонентов на основе диоксида циркония при 1720-1740 К (рис. 1), при этом для состава, содержащего ZrO_2 наблюдалось снижение температуры заклейки до 1670-1700 К.

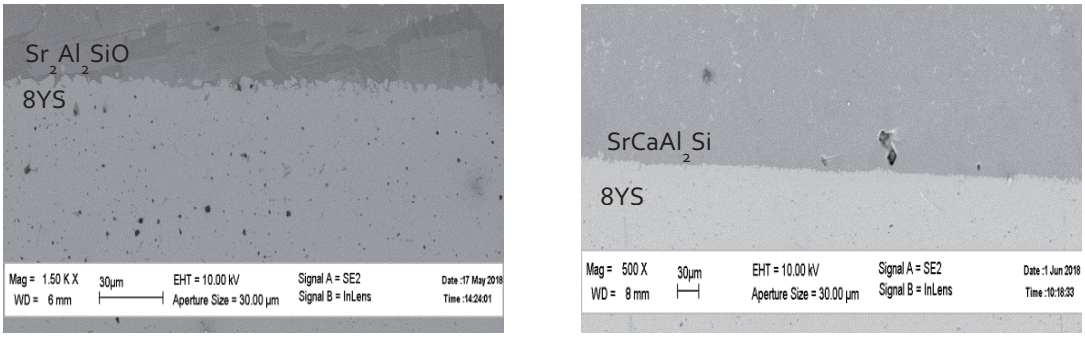


Рисунок 1. Микроструктура поверхности сечения склейки пластин на основе диоксида циркония полученными стеклокерамическими композитами

При изучении структуры стеклокерамик после заклейки установлено, что основной фазой в керамической составляющей данных материалов являются соединения $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1).

Высокая прочность соединения наряду с высокими электроизоляционными свойствами композиционных материалов на основе $Sr_{2-x}Ca_xAl_2SiO_7$ (x = 0, 1) позволяет рассматривать их в качестве потенциального герметизирующего компонента для использования в высокотемпературных электрохимических установках.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] M.K. Mahapatra, K. Lu, “Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review”, Journal of Power Sources, vol. 147, pp. 46–57 (2005).
[2] 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”, Journal of Power Sources, vol. 242, pp. 486–502 (2013).
[3] H.J.M.Bouwmeester, A.J.Burggraaf, “Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation”, Membrane Science and Technology, vol. 4, pp. 435-528 (1996).

Структурированные катализаторы и реформеры конверсии жидких углеводородных топлив в водородсодержащий газ

П.В.Снытников[1,2,3], В.Н. Рогожников[1], Д.И. Потемкин[1,2], В.А. Шилов[1,2], Н.В. Рубан[1,2], Н.А. Кузин[3], В.А. Собянин[1]

[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

Structured catalysts and reformers for the conversion of liquid hydrocarbon fuels to hydrogen-containing gas

P.V. Snytnikov[1,2,3], V.N. Rogozhnikov[1], D.I. Potemkin[1,2], V.A. Shilov[1,2], N.V.Ruban[1,2], N.A. Kuzin[3], V.A.Sobyanin[1],

[1]Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5
[2] Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, St.Pirogova, 2
[3] «UNICAT» LLC, 630090, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva, 5

mail: pvsnyt@catalysis.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.14

Несмотря на рост производства и потребления энергии за счет возобновляемых ресурсов (солнечно - ветровой энергетики, использование биомассы), активному распространению и внедрению различных соответствующих устройств генерации и аккумулирования энергии, прогнозируется, что еще на многие десятилетия ископаемые ресурсы (в первую очередь нефть и природный газ) будут составлять основу мирового энергопотребления. Увеличение эффективности использования углеводородного сырья при улучшении эксплуатационных характеристик (немаловажный фактор для конечного потребителя) связывается с применением топливных элементов и технологий хранения водорода для нужд распределенной энергетики.

Наряду с проведением научных исследований в области конверсии природного газа и пропан-бутановых смесей, интерес к использованию основных логистических топлив (авиационного керосина и дизельного топлива) проявляют все мировые научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой энергоустановок на основе топливных элементов. Предлагаемая концепция связана с гибридными системами, когда топливные элементы выступают в качестве вспомогательной энергоустановки в дополнение к основной силовой системе - дизельному двигателю, установленному на грузовом автомобиле, или авиационным турбинам на самолете. Такой подход призван улучшить эффективность использования топлива в режимах, когда основной двигатель либо выключен, либо работает наименее эффективно на холостом ходу - во время остановок, во время погрузочных работ в терминалах, стоянок в аэропортах [1].

В сравнении с другими доступными на сегодняшний день технологиями хранения водорода, у дизельного топлива на единицу объема содержится наибольшее количество водорода [2], позволяя длительное время компактно его хранить при температуре и давлении окружающей среды. Поэтому еще одна ниша применения электрохимических генераторов на основе топливных элементов киловаттного класса с дизельным топливным процессором - это основное или резервное энергоснабжение как

стационарных, так и мобильных объектов в отдаленных регионах Российской Федерации, в первую очередь Арктики и Дальнего Востока. По сравнению с термоэлектрическими, бензиновыми и дизель - генераторами, электрохимические генераторы, при сравнимых массогабаритных характеристиках, имеют значительно более высокий КПД, низкий уровень шума, не требуют обслуживания в течение длительного периода.

За последние десять лет количество научно-исследовательских работ, направленных на поиск и исследование катализаторов окислительной конверсии (паровой, автотермической конверсии или парциального окисления) керосина, дизеля, возобновляемого природного сырья - биодизеля и глицерина - побочного продукта переработки биомассы, равно как и инженерных разработок конструкций топливного процессора, значительно возросло [3-5]. Существенное внимание было уделено разработке структурированных катализаторов. Использованные подходы в основном базировались на опыте создания каталитических дожигателей автомобильных выхлопов: в качестве основы использовали блоки из кордиерита, на который наносили активный каталитический слой. Было изучено большое количество катализаторов разнообразного состава: в основном Rh, Ru, Pd, Pt, Ni и Co, их биметаллические композиции в комбинации с варьированием носителя из индивидуальных или смешанных оксидов Zr, Ce, Gd, La, Y, Pr, Al; допированием щелочными и щелочно-земельными металлами; были исследованы структуры на основе перовскита и пирохлора.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении автотермической конверсии дизеля, возникающих из-за высокого экзотермического эффекта реакций окисления, преимущественно протекающих в лобовом слое каталитического блока, и высокой эндотермичности реакций паровой и углекислотной конверсии, которые идут в его хвостовой части, было предложено вместо кордиеритовой керамики использовать металлическую основу - фехралевую сетку, обладающую более высокой теплопроводностью [6-8]. Основная проблема, которая возникает при использовании металлических подложек, это разница в коэффициентах термического расширения металла и наносимого оксидного слоя. Использование стандартных суспензионных методик приводит к неоднородностям при нанесении, слабой адгезии и низкой механической прочности каталитически активного покрытия. В условиях термоциклирования, где разница температур может достигать 1000 ^{o}C и более, происходит его деградация, отслаивание и разрушение. Эта проблема была изящно решена благодаря разработке методики выращивания на поверхности металла кристаллов гидроксида алюминия, который во время прокаливания при температуре выше 600°C вначале переходит в η-$A_{l2}O_3$, а выше 900 ^{o}C претерпевает превращение в θ-Al_2O_3 [9]. Особенность получаемого покрытия заключается в столбчатой (игольчатой) структуре кристаллов оксида алюминия, имеющих длину 30-60 μм, каждый из которых химически прочно связан с металлической подложкой. Структура является «дышащей», при термическом расширении металлической основы кристаллы оксида алюминия пространственно перемещаются друг относительно друга без нарушения взаимодействия с металлом. Так как оксид алюминия может способствовать процессам зауглероживания катализатора при протекании автотермической конверсии дизеля, то сформированный на поверхности фехралевой сетки слой η-Al_2O_3 использовали как темплат для нанесения слоя твердого раствора $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$, положительно зарекомендовавшего себя в процессах окислительной конверсии углеводородов в синтез газ [6].

Для нанесения активного компонента на поверхность сформированного таким образом носителя был разработан новый метод сорбционно-гидролитического осаждения [10]. Данный метод позволял наносить частицы Rh, средний размер которых составлял ~ 1-2 нм, которые оставались в высокодисперсном состоянии в условиях реакции автотермической конверсии дизеля при температуре 800-900 ^{o}C. Проведенное

сравнение показало преимущество разработанного $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ катализатора в условиях реакций паровой и автотермической конверсии дизеля над предложенными ранее Rh-содержащими системами, нанесенными на кордиеритовые блоки.

Было продемонстрировано, что композитный структурированный сотовый блок состава: 0,24 вес.% Rh/(12 вес.% $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$- η-$Al_2O_3$)/фехралевая сетка, показал стабильную работу и превосходные каталитические свойства не только в автотермической конверсии н-гексадекана, но и в парциальном окислении природного газа и пропан-бутановых смесей, обеспечивая равновесное распределение продуктов реакций и максимальные производительности по синтез-газу (H_2+CO) 6.2, 65 и 53 $м^3 лкат^{-1} ч^{-1}$, соответственно. Более того, при пилотных испытаниях автотермического реактора этот катализатор обеспечивал полную конверсию дизельного топлива с высоким содержанием ароматики (~31 вес.%) в синтез газ при H_2O/C = 1.9, O_2/C = 0.69, GHSV= 15,000 $ч^{-1}$. В этих условиях производительность по синтез-газу (H_2+CO) составляла 3 $м^3 лкат^{-1} ч^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного Фонда Проект № 19-19-00257.

Литература

[1] R.C. Samsun, M. Prawitz, A. Tschauder, J. Pasel, P. Pfeifer, R. Peters, D. Stolten, “An integrated diesel fuel processing system with thermal start-up for fuel cells” *Appl. Energy.* 226, 145–159 (2018).

[2] D. Shekhawat, D.A. Berry, J.J. Spivey, “Introduction to Fuel Processing”, *Fuel Cells Technol. Fuel Process., Elsevier*, pp. 1–9, (2011).

[3] J. Bae, S. Lee, S. Kim, J. Oh, S. Choi, M. Bae, I. Kang, S.P. Katikaneni, “Liquid fuel processing for hydrogen production: A review”, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 19990–20022.

[4] 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, 202–217 (2013).

[5] N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, “Review of catalytic syngas production through steam or dry reforming and partial oxidation of studied liquid compounds”, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 5, 169–187(2016).

[6] T.B. Shoynkhorova, P.V. Snytnikov, P.A. Simonov, D.I. Potemkin, V.N. Rogozhnikov, E.Y. Gerasimov, A.N. Salanov, V.D. Belyaev, V.A. Sobyanin, “From alumina modified $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ catalyst towards composite $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$-η-$Al_2O_3$/FeCrAl catalytic system for diesel conversion to syngas”, *Appl. Catal. B Environ.* 245, 40–48 (2019).

[7] T.B. Shoynkhorova, V.N. Rogozhnikov, N.V. Ruban, V.A. Shilov, D.I. Potemkin, P.A. Simonov, V.D. Belyaev, P.V. Snytnikov, V.A. Sobyanin, “Composite $Rh/Zr_{0.25}Ce_{0.75}O_{2-\delta}$-η-$Al_2O_3$/Fecralloy wire mesh honeycomb module for natural gas, LPG and diesel catalytic conversion to syngas”, *Int. J. Hydrogen Energy.* 44, 9941-9948 (2019).

[8] 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. Sobyanin, “Highly dispersed $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$-η-$Al_2O_3$/FeCrAl wire mesh catalyst for autothermal n-hexadecane reforming”, *Mater. Lett.* 214, 290–292 (2018).

[9] 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, 213–220 (2016).

[10] T.B. Shoynkhorova, P.A. Simonov, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.D. Belyaev, A.V. Ishchenko, D.A. Svintsitskiy, V.A. Sobyanin, “Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/Ce 0.75 Zr 0.25 O 2– δ catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas”, *Appl. Catal. B Environ.* 237, 237–244 (2018).

Исследование низкотемпературных каталитических маршрутов дегидрирования NH_3BH_3, характеризующихся высокой водородной емкостью

<u>О.В. Комова</u>[1], А.М. Горлова[1], В.Р. Бутенко[2], А.М. Озерова[1], О.В. Нецкина[1], В.И. Симагина[1]

[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.2*

Investigation of low-temperature catalytic routes for NH_3BH_3 dehydrogenation with a high hydrogen capacity

<u>O.V. Komova</u>[1], A.M. Gorlova[1], V.R. Butenko[2], A. M. Ozerova[1], O.V. Netskina[1], V.I. Simagina[1]

[1]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Prospekt Akademika Lavrentieva, 5*
[2]*Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Pirogova street, 2*

e-mail: komova@catalysis.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.41

При обсуждении основных аспектов водородной энергетики отдельное внимание уделяют созданию эффективных систем хранения, транспорта и генерации H_2. По количеству запасенного H_2 в химически связанном виде лидирующую позицию занимает амминборан (NH_3BH_3, АВ) [1], содержание водорода в нем составляет 19,6 мас. %. Кроме того, данный гидрид является стабильным твердым веществом, устойчивым к гидролизу в отсутствии катализаторов или кислот. Важной характеристикой систем хранения и генерации H_2 является показатель гравиметрической емкости по водороду (ГЕС H_2), который определяется как масса выделяющегося H_2, нормированная на массу всей водородгенерирующей композиции, включая растворители, модификаторы, катализаторы и др. Согласно предъявляемым к таким системам требованиям, эта величина уже на сегодняшний день должна быть не менее 4,5 мас.% и увеличиваться в будущем до 6,5 мас.% (DOE 2020).

Наиболее изученным процессом получения H_2 из АБ при температуре окружающей среды является процесс его каталитического гидролиза, который из-за разбавления гидрида водой характеризуется низкой величиной ГЕС H_2 (<1 мас.%):

$$NH_3BH_3 + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + \text{бораты аммония} \qquad (1)$$

Спектр катализаторов достаточно широкий и включает драгоценные, переходные металлы и их комбинации. Формирование каталитически активной фазы из предшественников непосредственно в реакционной среде гидрида обеспечивает более высокие показатели активности [2].

Изучается также ступенчатый процесс термолиза АБ, характеризующийся большей величиной ГЕС H_2:

$xNH_3BH_3 = [NH_2BH_2]_x + xH_2\uparrow$ ~100 °C ГЕС H_2=6,5 мас.% (2)

$[NH_2BH_2]_x = [NHBH]_x + xH_2\uparrow$ ~150 °C ГЕС H_2=13 мас.% (3)

$[NHBH]_x = BN + xH_2\uparrow$ >500 °C ГЕС H_2=19,6 мас.% (4)

Для водородной энергетики целесообразно осуществлять процесс по первым двум стадиям (2), (3), поскольку полное превращение по (4) энергозатратно. Применение для получения H_2 твердофазного дегидрирования АБ без его модификации практически

невозможно, поскольку при температуре ниже 100 °С он сопровождается длинным индукционным периодом (~ 1 час при 90 °С [3]). Выше 120 °С генерация водорода осложняется образованием токсичных газовых примесей (диборан, боразин и др.). Введение в АБ катализаторов является одним из подходов для решения данных проблем, поскольку позволяет снизить температуру реакции, увеличить выход и чистоту H_2. Эти исследования начаты сравнительно недавно, и на данном этапе механизм действия катализатора остается дискуссионным.

Гидротермолиз АБ [4, 5] – это следующий вариант получения H_2, при котором происходит сопряжение высокоэкзотермического процесса гидролиза АБ (1) с его твердофазным термолизом (2), (3). С высокими скоростью и выходом H_2 без индукционного периода он осуществляется в условиях нагревания гидрида с добавлением небольшого инициирующего количества воды при температуре внешнего нагрева реактора >85 °С. При этом достигаются достаточно высокие величины ГЕС H_2 > 7 мас. %. В литературе публикации, посвященные каталитическому гидротермолизу АБ, практически отсутствуют. Поэтому, целью данной работы является изучение каталитического гидротермолиза амминборана с формированием активной фазы катализатора в реакционной среде из хлоридов и оксидов переходных металлов (Co, Fe, Cu) с целью разработки эффективного низкотемпературного процесса, характеризующегося высокими показателями скорости генерации H_2 и ГЕС H_2.

В первом цикле исследований был изучен каталитический процесс гидротермолиза АБ, осуществляемый в режиме добавления раствора MCl_x (M = Co, Ni, Cu, Fe) к твердому стабильному гидриду [6]. При температуре внешнего нагрева реактора 85 °С скорость стадии I – гидролиза АБ, её вклад в общий выход H_2 и интенсивность разогрева реакционной среды увеличиваются в ряду: $FeCl_3$ < $CuCl_2$ < $CoCl_2$ < $NiCl_2$. Показано, что наблюдаемая активность также зависит от содержания катализатора и температуры внешнего нагрева реактора. Например, повышение температуры до 90 °С позволяет значительно увеличить скорость II стадии – термолиза АБ (Рис. 1). Используя данные ПЭМ, ИК НПВО, РФА и химического анализа подтверждено восстановление солей под действием АБ, а также изучены твердые и газообразные продукты превращения АБ в этом процессе, высказано предположение об инициирующем действии NH_4Cl и боратов-анионов, образующихся в реакционной среде, на протекание стадии термолиза АБ.

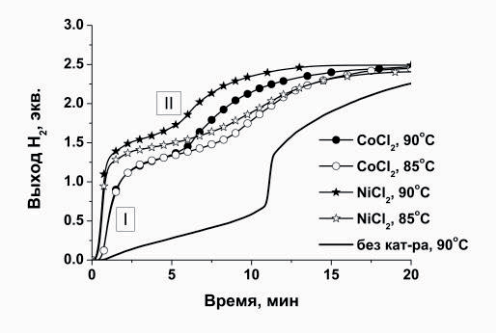


Рис. 1. Влияние температуры нагрева реактора на выделение H_2 в ходе каталитического гидротермолиза АБ при АБ/MCl_2=50 и H_2O/АБ=2 (в молях).

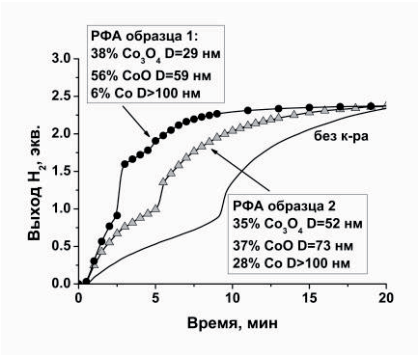


Рис. 2. Влияние состава Co-содержащего предшественника, вводимого в АБ (10 мас. %), на активность каталитического гидротермолиза АБ при 90 °С и H_2O/АБ=2 (в молях)

Был изучен также процесс каталитического гидротермолиза АБ в присутствии простых и сложных оксидов переходных металлов, который проводили путем дозирования воды к твердофазной композиции АБ + оксид (10 мас. %). Для получения высокодисперсных порошков оксидов использовали метод горения глицин-нитратных предшественников, варьирование условий которого позволило изменять характеристики оксида.

Показано, что активность оксидов CuO, CoO, Co_3O_4, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ и $Co_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ зависит от их способности к восстановлению в реакционной среде с формированием каталитически активной фазы. Варьирование состава Co-содержащего предшественника (Рис. 2) выявило, что фаза CoO является более активной, чем Co_3O_4. Установлено, что допирование фазы кубической шпинели (Fe_3O_4) медью облегчает восстановление железа и позволяет получить не только нанодисперсное состояние Cu^0, но и Fe^0. Полагаем, что это происходит благодаря восстановлению меди и формированию гидридных атомов (Cu-H), обладающих более высокой восстановительной способностью, чем АБ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исходный высокодисперсный продукт горения $Cu_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, содержащий в своем составе Fe^{2+}, обладает более высокой активностью, чем прокаленные образцы.

Сопоставление активностей наноразмерных Fe^0 (4 нм) и Cu^0 (40 нм), формирующихся из феррита меди, с наночастицами Cu^0 (16 нм), образующихся из CuO, и промышленным порошком Cu^0 (ПМС-1) представлено на Рис. 3. Видно, что нанодисперсное состояние катализатора позволяет более эффективно осуществлять гидротермолиз АБ при низком содержании катализатора. При этом именно каталитически активная фаза с нано-Fe^0 обеспечила достижение ГЕС H_2=7,3 мас.%. При использовании грубодисперсного малоактивного ПМС-1 высокие показатели выхода и скорости генерации H_2 возможны только благодаря увеличению площади контакта гидрид-катализатор в реакционной среде, достигаемое увеличением содержания ПМС-1 в композиции, но это приводит к значительному снижению ГЕС H_2.

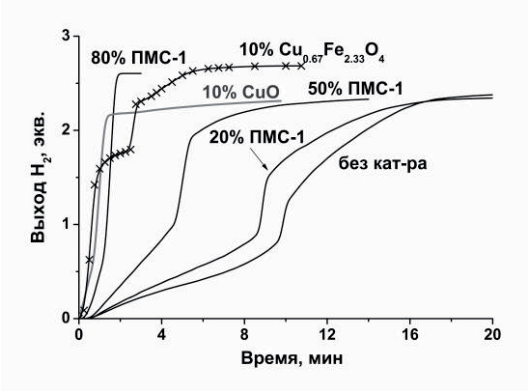


Рис. 3. Выделение H_2 в ходе гидротермолиза АБ в присутствии медных катализаторов при внешнем нагреве реактора 90°C и мольном соотношении H_2O/АБ=2. Указано содержание катализатора (мас. %) относительно смеси гидрида и катализатора.

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*, 42 (15), 9978–10013 (2017).

[2] А.М. Озерова, О.А. Булавченко, О.В. Комова, О.В. Нецкина, В.И. Зайковский, Г.В. Одегова, В.И. Симагина “Кобальтборидные катализаторы для систем хранения водорода на основе NH_3BH_3 и $NaBH_4$”, *Кинетика и катализ*, 53 (4), 534-544 (2012).

[3] O.V. Komova O.V., V.I. Simagina, N.L. Kayl, G.V. Odegova, O.V. Netskina, Y.A. Chesalov, A.M.Ozerova “Improved low-temperature hydrogen generation from NH_3BH_3 and TiO_2 composites pretreated with water”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (15) 6442-6449 (2013).

[4] 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.*, 49 (21), 10994–11000 (2010).

[5] O.V. Komova, N.L. Kayl, G.V. Odegova, O.V. Netskina, V.I. Simagina “Destabilization of NH_3BH_3 by water during hydrothermolysis as a key factor in the high hydrogen evolution rates“, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (39), 17484-17495 (2016).

[6] 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 NH_3BH_3 under moderate heating and supplying a limited quantity of $CoCl_2$ or $NiCl_2$ solution”, *Renew. Energy*, 121, 722–729 (2018).

Изучение токогенерирующей реакции, протекающей на топливном электроде ТОТЭ, с использованием GDC подслоя методом КР-спектроскопии

Г.М. Елисеева[1], И.Н. Бурмистров[1,2], Д.А. Агарков[1,2], А.А. Гамова[1,2], И.В. Ионов[3], А.А. Соловьев[3], И.И. Тартаковский[1], С.И.Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
[2]МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский переулок, д. 9
[3]ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, Академический проспект, д. 2/3

Investigation of the current-forming reaction occurring at the SOFC fuel electrode using the GDC sublayer by the Raman spectroscopy method

G.M. Eliseeva[1], I.N. Burmistrov[1,2], D.A. Agarkov[1,2], A.A. Gamova[1,2], I.V. Ionov[3], A.A. Solovyev[3], I.I.Tartakovskii[1], 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
[3]Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Academic av., 2/3

e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.29

Установки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) получают всё большее распространение в качестве источников генерации электроэнергии и тепла из водорода и углеводородных топлив. Это связано в первую очередь с их внушительным КПД (50-60%), мультитопливностью, бесшумностью, экологичностью, а также модульности конструкции. Эффективность ТОТЭ определяется в первую очередь характеристиками электродов. Одним из распространённых подходов к повышению электрохимической активности анодов ТОТЭ связан с использованием компонентов, содержащих допировнный диоксид церия, например, оксидом гадолиния (GDC). В первую очередь, легированный оксид церий проявляет быстрый кислород-ионный транспорт в сочетании со значительной электронной проводимостью в восстановительной атмосфере, что приводит к увеличению зоны электрохимической реакции анода ТОТЭ. Стоит отметить высокую каталитическую активность оксида церия в реакции окисления CH_4 и CO.

Задача повышения эффективности работы единичного мембранно-электродного блока (МЭБ) ТОТЭ сводится к оптимизации его полного внутреннего сопротивления. Сокращение омических потерь достигается за счёт снижения толщины электролита, а также подбора электродных материалов с меньшим сопротивлением. Также важным этапом является уменьшение поляризационной составляющей полного внутреннего сопротивления МЭБ. Однако, возникает ряд трудностей, связанных с недостатком информации о механизме токообразующих реакций, протекающих на электродах топливного элемента. Сложность исследования протекающих в ТОТЭ окислительно-восстановительных реакций (ОВР) обусловлена высокими рабочими температурами (600-900°C), агрессивность газовых сред и геометрией разделённых газовых пространств. Традиционные электрохимические методики (хронопотенциометрия, измерение вольт-ампрных характеристик (ВАХ), импедансная спектроскопия) не позволяют проводить локальные исследования непосредственно в области протекания реакции, а предоставляют

интегральную информацию об элементе целом или, в случае импеднасной спектроскопии, требуют привлечения неоднозначных моделей.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) давно применяется исследовательскими группами для изучения ТОТЭ. Данный метод является неинвазивным, дистанционным, неразрушающим, а главное, молекулярно-чувствительным. Однако, в связи с малой глубиной проникновения света исследования проводятся только с внешних границ образца или ex-situ. В наших предыдущих работах [1,2] были предложены образцы на основе оптически прозрачного электролита с катодом специальной торообразной формы. Такая геометрия в сочетании с комбинированной экспериментальной методикой, совмещающей в себе исследования методом КР-спектроскопии, а также электрохимические методики (хронопотенциометрия, измерение вольт-амперных характеристик, импедансная спектроскопия), позволяет проводить исследования непосредственно в области протекания токообразующей реакции на интерфейсе электролит|анод в режиме реального времени в условиях работы ТОТЭ.

В данной работе приводятся исследования токообразующей реакции, протекающей в композиционном Ni-GDC топливном электроде ТОТЭ. На рис.1 приведено изображение поперечного сечения многослойного анода, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа. Тонкий (~3 мкм) подслой $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ кроме функций улучшения анодной каталитической активности может быть использован для определения химического потенциала кислорода в анодной камере ТОТЭ. Дело в том, что диоксид церия является высокочувствительным к локальной стехиометрии кислорода. Из литературы [3] известно, что пик в спектре КРС, лежащий на частоте ~465см$^{-1}$, отвечает ТО моде симметричных колебаний в флюоритной решётке диоксида церия. Также ранее было показано, что допирование оксида церия редкоземельными элементами (La, Pr, Gd) со степенью окисления +3 приводит к изменению спектра КРС, которое заключается в заметном уменьшении интенсивности основной линии, а также её небольшом сдвиге в область более низких частот [4]. Такое поведение спектра объясняется образованием вакансий в материале при замещении Ce^{+4} на катион со степенью окисления +3. Таким образом, изменения в спектре КРС допированного диоксида церия вызваны ростом концентрации кислородных вакансий в структуре материала.

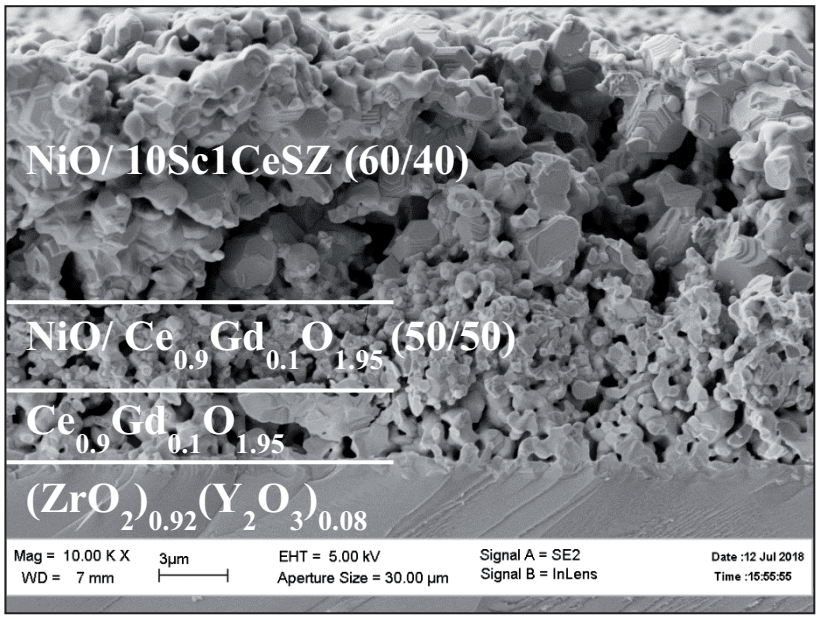


Рис.1. Изображение поперечного сечения многослойного композиционного анода ТОТЭ, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа.

В данной работе представлены результаты по исследованию влияния состава топливной смеси и величины токовой нагрузки на химический потенциал кислорода в аноде ТОТЭ. На рисунке 2 (слева) приведены спектры КРС, полученные с внутреннего интерфейса электролит|анод, в условиях открытой цепи в зависимости от состава анодной атмосферы. Как и ожидалось, пик симметричных колебаний в CeO_2 проявляет высокую чувствительность к концентрации кислорода в находящейся с ним в термодинамическом равновесии газовой фазе.

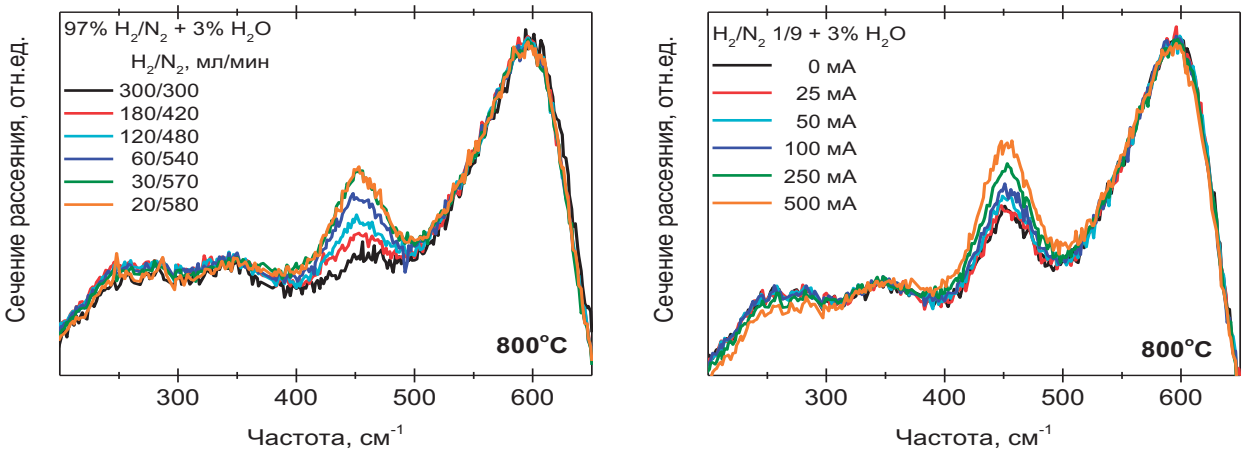


Рис. 2. Влияние на спектры КРС внутреннего интерфейса электролит|анод состава газовой смеси (слева) в условиях напряжения открытой цепи и величины токовой нагрузки (справа) при фиксированном составе атмосферы анодной камеры при T=800°C.

На рисунке 2 справа приведены спектры, полученные при приложении токовой нагрузки к образцу в условиях фиксированной топливной смеси. Видно, что при увеличении токовой нагрузки интенсивность линии, лежащий на частоте ~460см$^{-1}$, заметно возрастает, что свидетельствует о росте химического потенциала кислорода в приэлектролитной области анода ТОТЭ. Ионы кислорода, инжектированные из мембраны твёрдого электролита в материал анода ТОТЭ, встраиваются в решётку GDC, изменяя при этом степень окисления церия.

В работе приводятся данные проведённых исследований в температурном интервале 750-850°C и широком диапазоне топливных атмосфер. Показано, что из данных КР-спектроскопии можно непосредственно получить сведения об анодном перенапряжении.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1998.2019.2 "In-situ исследование токообразующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с тонкопленочным электролитом методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)". Исследовательские методики были разработаны и созданы при поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceriacontaining SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte», Solid State Ionics, v. 319, pp. 125-129 (2018).
[2] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte», Solid State Ionics, v. 302, pp. 133-137(2017).
[3] W. H. Weber, K. C. Bass, and J.R. McBride «Raman study of CeO_2: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects», Physical review, v. 48, pp. 178-185(1993).
[4] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, «Raman and x-ray studies of Ce1-xRExO2-y, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb», Journal of Applied Physics, v. 76, pp. 2435-2441(1994).

GLOVEBOXES AND GLOVEBOX LINES «SPECS GB»: MADE IN RUSSIA LABORATORY EQUIPMENT FOR LITHIUM BATTERY RESEARCH, DEVELOPMENT & PRODUCTION

Baranov Alexey[1,*], **Petrov Roman**[1,**]

[1]*JSC «Spectroscopic systems», 31, Leninsky av., Moscow, Russia, 119071*
** Deputy Director*
*** General Manager*

e-mail: spectro-systems@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.25

Spectroscopic system's highly qualified, experienced and certified engineers deliver complex and diverse inertgas system solutions. Our combined process experience and proven solution capabilities enable our Russian customer base to meet the demands of today's emerging technologies.

Most commonly the presence of moisture and oxygen are the principal air components which shall be excluded from the process environment for lithium battery research, development & production. Therefore technologies are required which allow running processes under oxygen and moisture free conditions. Two predominant techniques have been established to address this specific problem – vacuum technology and inertgas technology. Whilst vacuum bases on the principle of creating nearly gas free environments by evacuating rigid structures to pressures less than 10-9 mbar, the inertgas technology selectively removes harmful components from the air resulting in a completely oxygen and moisture free working environment at ambient pressure. The main benefit between both approaches is that inertgas technology is compatible with all kinds of equipment, processes, and system enclosure sizes offering full auto and manual access at a fraction of the costs of normal vacuum systems. In case of the vacuum technology many tools are not vacuum proof, solvent containing materials cannot be processed.

Since its foundation in 2004 JSC «Spectroscopic systems» has been able to offer its comprehensive product portfolio of interdisciplinary systems which combine vacuum technology as well as inertgas technology. The core element of a well-designed inertgas-system is the «SPECS GB» gas purifier. This unit is a closed-loop system with integrated, fully regenerable scrubber units which selectively remove moisture, oxygen and solvents from an inertgas stream. Most commonly nitrogen, argon or helium is used as the process gas.

Specs GB systems are primarily used for the standard research and development of lithium ion battery technologies and our custom enclosures are used for critical dry production environments necessary for battery manufacturing. Boxes can help in maintaining a minimum-humidity atmosphere that will neither harm operators nor be disrupted by them. Our glovebox systems and custom enclosures also allow the ability to record and trace the production environment for enhanced quality control. Connected to the purifier is a gas-tight, hermetically sealed enclosure called a glovebox. These system come either in standardized sizes mainly used for research and development or in customized designs for industrial use.

Одномерная модель ТОТЭ: многокомпонентная топливная смесь

Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин

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

One-dimensional model of SOFC: complex fuel mixture

Y.S.Fedotov, S.I.Bredikhin

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

e-mail: urfed@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.33

На прошедших ранее, в 2017 и 2018 годах, конференциях «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» были доложены работы по одномерному моделированию топливного элемента (ТЭ) [1,2]. В предложенных моделях определяющей переменной полагалось соотношение H_2/H_2O в анодном пространстве ТЭ, влияющее на локальную ЭДС. Было показано, что даже без учёта нелинейности кинетики окисления водорода на ТЭ такая модель удовлетворительно описывает вольт-амперные характеристики электролит-поддерживаемых ТОТЭ при работе на водороде в зависимости от расхода топливной смеси. Дальнейшее развитие модели позволило учесть нелинейную зависимость перенапряжения от тока и потери на газовый транспорт в толстых электродах, и тем самым с достаточной точностью описать поведение ТОТЭ с тонким электролитом, таких как анод- и металл-поддерживаемые. В результате был получен удобный инструмент предсказания характеристик блоков ТОТЭ при работе в различных режимах, необходимый для разработки энергоустановок на основе таких блоков. Практическую ценность модели, однако, существенно снижает то обстоятельство, что она принимает во внимание исключительно окисление водорода, тогда как ТОТЭ в подавляющем большинстве применений должны работать на продуктах полной или частичной конверсии углеводородов. При этом в топливной смеси, подаваемой на аноды ТОТЭ, в общем случае содержится, как минимум, H_2 и CO, а также, с большой вероятностью, CH_4. Применение для расчёта характеристик блоков ТЭ модели, не учитывающей влияния замещения части водорода на угарный газ и присутствия метана, снижает достоверность получаемых результатов и ведёт к рискам ошибок проектирования.

Данные литературы [3] свидетельствуют о том, что присутствие H_2+H_2O сильно замедляет и без того в 5-6 раз более медленную анодную реакцию (2) с участием CO+CO_2 на никелевом аноде:

$$H_2 + O^{2-} \rightleftarrows H_2O + 2e^- \quad (1)$$

$$CO + O^{2-} \rightleftarrows CO_2 + 2e^- \quad (2)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (3)$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows 3H_2 + CO \quad (4)$$

В результате при рабочих температурах в практически реализуемых топливных смесях реакцией (2) можно пренебречь, а окисление CO считать протекающим через

реакцию сдвига (3), в результате которой образуется водород. Согласно [4] при рабочих температурах ТОТЭ реакция сдвига на катализаторах, коими являются никельсодержащие аноды, протекает достаточно быстро, чтобы считать её достигшей равновесия вблизи поверхности катализатора. В работах [5,6] показано, что перенапряжение анодов слабо меняется при снижении доли водорода вплоть до 50%. Примечательно то, что константа равновесия реакции (3) равна единице при температуре около 820°C, откуда следует, что вблизи этой температуры разбавление водорода CO не меняет соотношение H_2/H_2O на аноде и не должно приводить к какому-либо изменению характеристик.

В ИФТТ РАН были проведены исследования влияния замены части водорода угарным газом на характеристики ТОТЭ. При этом использовались композитные Ni-GDC аноды, где аббревиатура GDC означает оксид церия, допированный гадолинием — широко используемый материал. Они показали, что при 850°C даже полная замена водорода угарным газом при наличии увлажнения 3% не создаёт каких-либо кинетических затруднений, заметных на вольт-амперной характеристике ТОТЭ (рисунок 1).

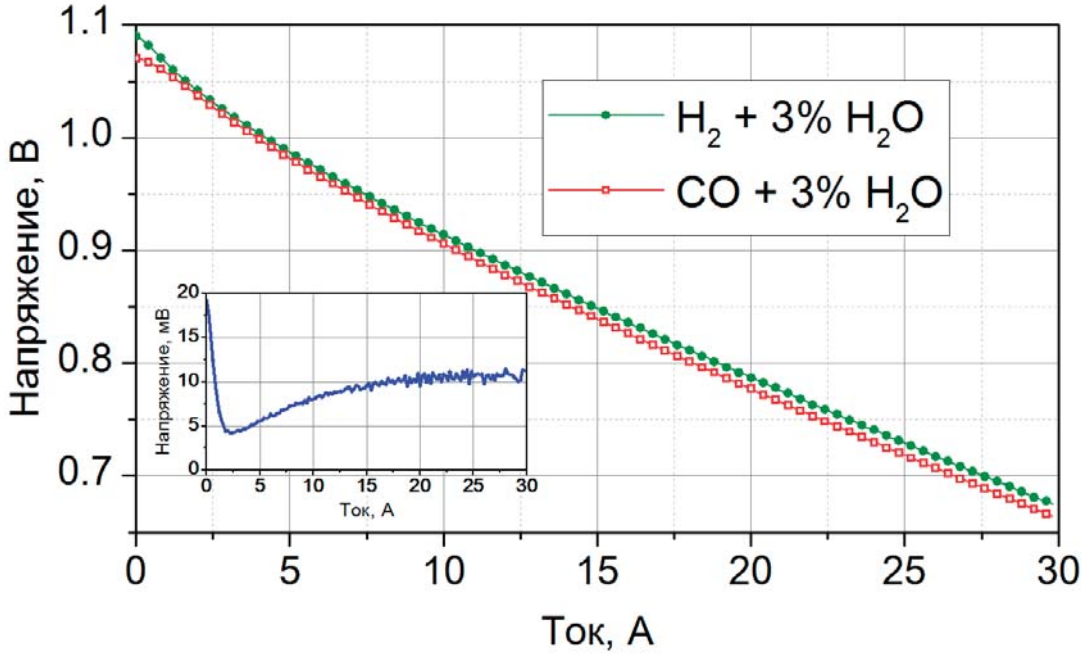


Рисунок 1 — Вольт-амперные характеристики ТОТЭ размером 100x100 мм в случаях питания увлажнёнными водородом и угарным газом, соответственно. Во врезке приведена разность двух кривых

Как видно из врезки, в области больших токов кривые имеют постоянный наклон и отличаются на величину около 10 мВ. В случае же наличия заметной доли водорода в смеси H_2+CO эффект и вовсе пренебрежимо мал с практической точки зрения. Всё вышеперечисленное позволяет без особенных усилий учесть влияние CO на характеристики ТОТЭ, ограничившись термодинамическими поправками.

Для учёта влияния метана требуются более серьёзные дополнения. Сразу оговоримся, что реакция (4) обладает сильным эндотермическим эффектом, который в рамках рассматриваемой модели не учитывается, как и вообще изменение температуры вдоль поверхности ТОТЭ. Поэтому верные результаты можно получить для случая небольшой остаточной добавки метана к топливу-риформату, в котором эффектом охлаждения при расчёте характеристик можно пренебречь.

В качестве первого шага в ИФТТ РАН были получены сравнительные вольт-амперные характеристики ТОТЭ при работе на увлажнённых водороде и сингазе с

составом, соответствующем процессу парциального окисления метана: 34% H_2 44% N_2 17% CO 2.5% CO_2 2.5% CH_4. Расход сингаза устанавливался таким, чтобы молярный поток топлива был равен молярному потоку водорода. При этом в одном случае метан считался балластом, а во втором случае считалось, что он полностью сконвертировался. Результат получился неоднозначным: наклон кривых совпадает в некоем промежуточном случае. Данный факт требует проверки как с точки зрения калибровки контроллеров газового потока, так и с точки зрения влияния большого количества балластного азота в сингазе на кинетику анодной реакции. Если он подтвердится, это означает, что конверсия идёт довольно медленно и даже малые добавки метана нельзя считать полностью сконвертированными.

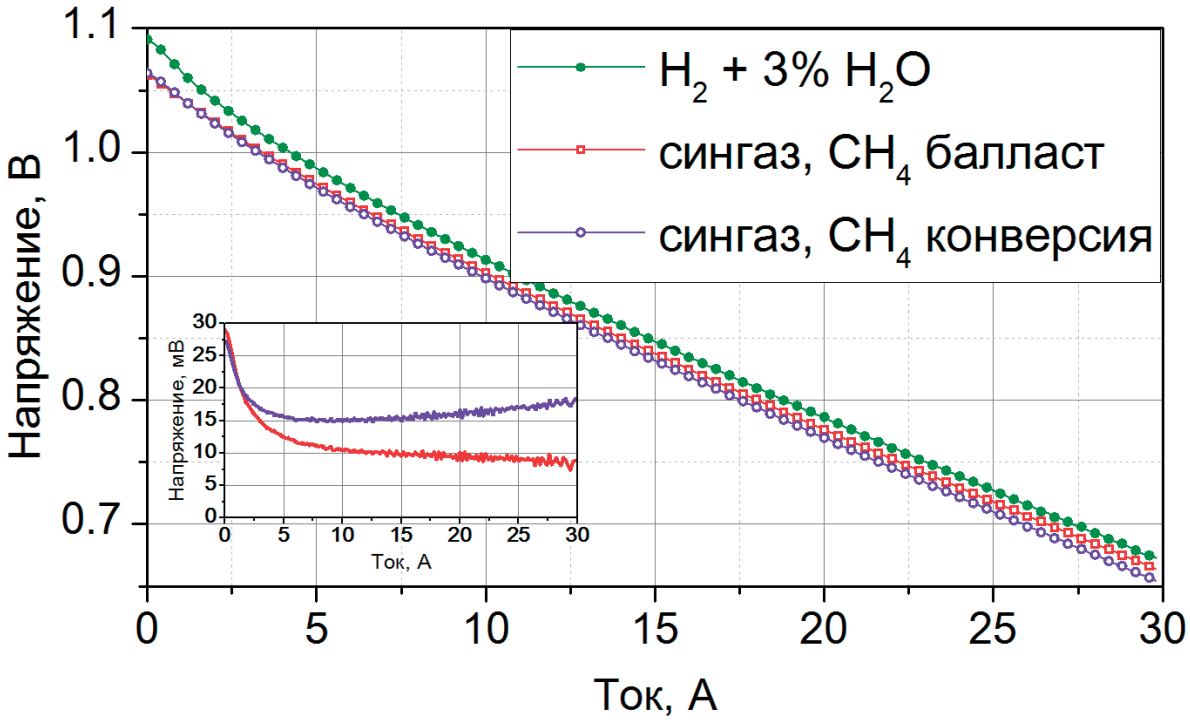


Рисунок 2 — Вольт-амперные характеристики ТОТЭ размером 100x100 мм в случаях питания увлажнёнными водородом и сингазом. Молярные потоки топлива одинаковы в предположениях, что метан либо балласт, либо полностью сконвертирован. Во врезке приведены разности водородной кривой и кривых для сингаза в этих двух случаях.

Литература

[1] Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин «Брутто-КПД энергоустановки на ТОТЭ», тезисы IV Всероссийской конференции с междунродным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2017).
[2] Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин «Развитие численной одномерной модели ТОТЭ», тезисы V Всероссийской конференции с междунродным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2018).
[3] М.В.Перфильев, А.К.Дёмин, Б.Л.Кузин, А.С.Липилин «Высокотемпературный электролиз газов», М: Наука, С. 130–131(1988)
[4] A.Dicks, D.Rand «Fuel Cell Systems Explained», Wiley, P. 277(2018)
[5] Y.Jiang, A.V.Virkar «Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode-supported SOFCs», J. Electrochem. Soc., 150, A942 (2003).
[6] A.M.Sukeshini, B.Habibzadeh, B.P.Becker, C.A.Stoltz, B.W.Eichhorn, G.S.Jackson, «Electrochemical Oxidation of H_2, CO, and CO/H_2 Mixtures on Patterned Ni Anodes on YSZ Electrolytes» J. Electrochem. Soc., 153, A705 (2006).

Моделирование процессов тепломассообмена в системе термостабилизации батареи водород-воздушного топливного элемента с открытым катодом

А.А. Мхоян[1], В.С. Глазов[1], С.И. Нефедкин [1,2]

[1] НИУ «МЭИ» , 111250 г. Москва, Красноказарменная, 14
[2]Российская компания «BM Power/БИ ЭМ Пауэр»121205, Россия, Москва, Большой бульвар, 42с1, Инновационный центр Сколково

Simulation of heat and mass transfer processes in the thermal stabilization system of an open-cathode hydrogen-air fuel cell battery

A.A. Mkhoyan[1], V.S. Glazov[1], S.I. Nefedkin[1,2]

[1] National Research University "MPEI", Krasnokazarmennaya 14,111250, Moscow, Russia,
[2] BMPower, RU Skolkovo Innovation Center,12120542/1Bolshoy boulevard, Moscow, Russia
e-mail: m.a.a-26@yandex.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.50

Рынок беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) ежегодно растет темпами более 30%. Электрохимические системы энергоснабжения БПЛА на литиевых батареях имеют ряд недостатков, в частности ограниченное время полета и резкое падение емкости при низких температурах.

Энергосистема на водород-воздушных топливных элементах с твердым полимерным электролитом и открытым катодом (PEM FC) может обеспечить удельную энергию до 700 Вт час/кг по сравнению с максимум 160 Вт час/кг у литиевых батарей, что добавляет дальность полета дрона в несколько раз [1]. Однако такая энергосистема имеет прямой контакт с окружающим воздухом, который подается в энергетический модуль (ЭМ) топливных элементов энергосистемы нагнетателем и используется не только как реагент для катодной реакции, но и для отвода теплоты. Для обеспечения стабильной работы такой энергосистемы на различных режимах БПЛА желательно поддерживать параметры входящего воздуха в узком интервале температур (10÷25°С), т.к. ее рабочей температурой такой энергосистемы без внешнего увлажнителя является температура около +40 ^{o}С. Топливный элемент в режиме номинальной мощности имеет КПД около 50%, т.е помимо электрической энергии выделяется низкопотенциальная теплота, которая может быть использована для обеспечение рабочих режимов топливного элемента при низких температурах входящего воздуха.

Учитывая, что БПЛА эксплуатируется в широком диапазоне температур (+40 …. - 40 ^{o}С) и высот полета, актуальным является создание системы термостабилизации ЭМ. Упрощенно такой модуль топливных элементов можно рассматривать как тепловой вентилятор, причем воздух прокачивается с помощью нагнетателя через гофрированные элементы биполярных пластин, соединяющих отдельные топливные элементы. Такая термооболочка за счет регулирования потоков входящего в нее холодного воздуха должна обеспечивать оптимальные параметры его смешения с нагретым воздухом из топливного элемента и обеспечивать оптимальные режимы его работы без использования дополнительных нагнетателей. Важным вопросом является и удаление продукта реакции топливного элемента - воды из системы.

Цель работы – разработка концептуальной/качественной математической модели, описывающей процесс тепло- и массобмена в системе, обеспечивающей

предварительный подогрев холодного воздуха, необходимого для поддержания нормального функционирования энергосистемы БПЛА. Для достижения данной цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать математическую модель с сосредоточенными/распределенными параметрами, которая описывает процесс теплообмена в ограниченном термооболочкой объеме, содержащем энергетический модуль топливных элементов.
2. Провести численное моделирование теплообмена, протекающего в исследуемом объеме и установить распределение полей температур и скоростей в зависимости от параметров наружного воздуха.
3. Выполнить верификацию и валидацию разработанной модели по известным (опубликованным) экспериментальным данным.
4. Определить режимные параметры, обеспечивающие условия нормального функционирования энергетического модуля.
5. Сформулировать требования и рекомендации по устройству и функционалу теплозащитного кожуха.

Для решения поставленных задач, нами рассматриваются две принципиальные схемы термооболочек с возможностью регулирования потоков воздуха (см. рис. 1). Каждая из схем имеет свои достоинства и недостатки.

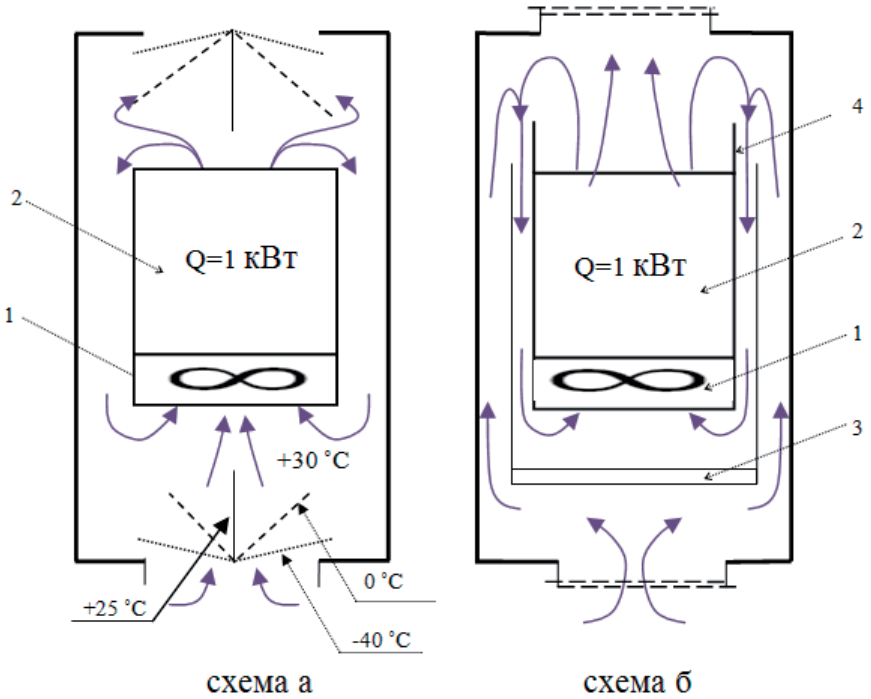


Рис. 1 – нагнетатель воздуха; 2 – батарея топливных элементов.

На рис. 1 представлена схема а, на которой регулирование потоков внешнего воздуха осуществляется за счет применения «веерного» механизма закрытия входного и выходного каналов термооболочки. При температуре наружного воздуха +20°С створки находятся в вертикальном положении, перпендикулярно входному/выходному сечению. При температуре наружного воздуха 0°С – заслонки раскрываются, уменьшая площадь проходного сечения до 40 %. При температуре наружного воздуха -40°С площадь входного/выходного сечения уменьшается до 5%. Помимо функции регулирования площади проходного сечения, данные створки выполняют функцию по изменению направления движения воздуха с целью его возврата для дополнительного подогрева. Таким образом, воздух, получивший тепло от топливного элемента 2, в случае нерабочих температурных условий, будет разворачиваться на выходе из агрегата и направляться обратно на вход нагнетателя 1 и далее в топливный элемент 2.

Основным достоинством данной схемы является малый вес конструкции. Однако данная схема обладает двумя недостатками. Первый связан с ограниченным углом раскрытия створок α, который определяется по формуле (1).

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{h}{l}\right) \quad (1)$$

где h - расстояние от входа до нагнетателя; l – длина створки;

При превышении α значительная часть воздуха будет обтекать ТЭ с внешней стороны и, следовательно, не будет охлаждать ТЭ до требуемых температур. Кроме того, наличие створок на выходе из системы термостабилизации, основной функцией которых является возвращение воздуха для дополнительного подогрева, может привести к сбою работы ТЭ вследствие тепловой инерционности данного процесса. Второй недостаток связан с тем, что конструкция створок позволяет регулировать направление движения воздуха только в вертикальной или горизонтальной плоскостях.

На рис. 1 (схема б) представлена альтернативная схема регулирования параметров температуры на входе в топливный элемент. В данной схеме регулирование площади проходного сечения наружного воздуха происходит по принципу изменения просвета шторок, однако регулирование потоков воздуха на выходе из топливного элемента происходит за счет применения перегородок 4. Наружный воздух, попадая внутрь термооболочки, ударяется об теплоизоляцию 3 и после нескольких поворотов одна его часть выходит из термооболочки, а другая попадает в нагнетатель 2, который направляет воздух на топливный элемент 2. После топливного элемента одна часть потока выходит из термооболочки, а другая обходит перегородку 4, движется по внутреннему кольцевому каналу, смешивается с воздухом, поступающим из внешнего кольцевого канала, и попадает обратно на вход нагнетателя 1 и затем в топливный элемент 2. Данная конструкция предполагает применение легких материалов.

Численного моделирования по разработанной качественной модели проводилось в среде PHOENICS. Следует отметить, что численное моделирование, выполненное по первой схеме, показало, что плоские створки не очень подходят для регулирования движения воздуха, так как они не способны менять направления потока во всем 3D пространстве. Наиболее подходящий вариант – коническая поверхность, которая позволит регулировать поток в трехмерной плоскости.

Дальнейшие исследования будут направленны на совершенствование математической модели системы термостабилизации, выбор оптимальной компоновки и геометрических размеров с целью снижения ее массы.

Литература

[1] Нефедкин С.И. Автономные энергетические установки системы: М.: Издательство МЭИ, - 218 с (2018).

Мультифизическая компьютерная модель батареи твердооксидных топливных элементов планарной конструкции

А.У.Шарафутдинов[1], Ю.С.Федотов[1]
[1]*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*

Multi-physics computational model of planar solid-oxide fuel cell stack

A.U. Sharafutdinov[1], Yu.S.Fedotov[1]

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

e-mail: shazat@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.12

С помощью программного пакета COMSOL Multiphysics (программного обеспечения для конечно-элементного моделирования) была составлена и рассчитана модель батареи твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Математическая модель включает в себя уравнение теплопереноса с анизотропной матрицей теплопроводности, уравнения газовой динамики, уравнения электропроводности, уравнения диффузии в газах, учитывает электрохимические реакции и теплоперенос излучением.

Модель содержит непосредственно батарею элементов, подводящие трубки и теплоизоляцию. В подводящих трубках и газовых пазухах батареи ТОТЭ решались уравнения Навье-Стокса при наличии инерциального члена. Оказалось, что при типичных рабочих скоростях воздушных масс 20-200 м/с характерная неоднородность давления в газовых пазухах определяется скорее инерцией, нежели вязкостью и имеет нелинейную зависимость от скорости потока.

Высокая интенсивность теплообмена между газом и пластинами батареи в зоне реакции по сравнению с пазухами приводит к интересному эффекту: неоднородность распределения температуры в зоне реакции растет значительно медленнее, чем разность температур воздуха на входе и выходе из батареи (Рисунок 1). Это позволяет снижать входной поток воздуха, не снижая теплоотведение из зоны реакции за счет снижения температуры входного воздуха, что благоприятно сказывается на КПД батареи.

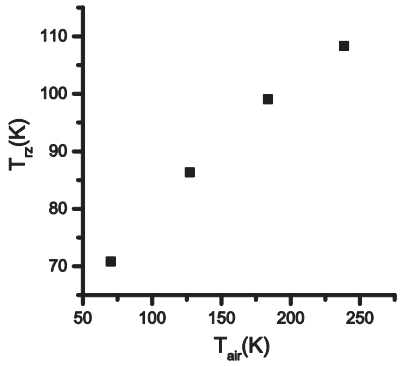


Рисунок 1 – Зависимость разброса температуры в зоне реакции от разности температуры воздуха на выходе и входе в батарею.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Электрохимические технологии для Арктического региона

В.Н. Фатеев, Т.Л. Кулова, Е.А. Серегина, Н.А. Иванова

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

Electrochemical technologies for the Arctic region

V.N. Fateev, T.L. Kulova, E.A. Seregina, N.A. Ivanova

NRC "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, pl. Academika Kurchatova, 1

e-mail: Fateev_VN@nrcki.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.10

Значительная часть территории России – это Крайний Север с большим числом изолированных систем энергоснабжения с очень высокими затратами на энергию. Проблема надежного и качественного электроснабжения районов Крайнего Севера и приравненных к ним территориям, остается острой в социальном, техническом и экономическом аспектах [1].

Наряду с этим, все острее встают вопросы экологической безопасности, т.к. хрупкая экология Арктики разрушается не только климатическими изменениями, но и «бочками из-под отработанного дизельного топлива» [2].

Проблемы аккумулирования энергии весьма актуальны для этого региона. Безусловно, применение систем возобновляемой энергетики на Крайнем Севере имеет существенные ограничения, однако, определенная «экологическая ниша» все-таки есть. Наряду с этим следует уже сейчас рассматривать перспективу использования электротранспорта и т.п. В связи с этим встает вопрос о возможности применения электрохимических источников тока в Арктическом регионе.

Для долгосрочного хранения запасенной энергии весьма эффективен водород [3]. В качестве генераторов электроэнергии с использованием водорода предпочтение здесь может быть отдано применению топливных элементов (ТЭ) и, в частности, ТЭ с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), способных нормально функционировать в диапазоне температур от -20 до +50°С без дополнительного подвода энергии, сохраняя высокие показатели выходной мощности и напряжения [4]. Однако проблема «холодного старта» и эксплуатации ТЭ с ТПЭ при отрицательных температурах сохраняет свою актуальность и в настоящее время. Уже достаточно давно начаты исследования работы ТЭ в условиях низких температур [5], и достигнут определенный практический успех: пуск ТЭ с ТПЭ в температурном диапазоне от -20 до -15°С [6]. Однако оптимальное решение описанной проблемы не найдено, что сохраняет актуальность современных исследований в данной области [7].

Основной проблемой эксплуатации МЭБ при низких температурах является образование кристаллической фазы воды в толще мембраны и в объеме элементов ТЭ, что ведет к механическим разрушениям мембраны, а именно трещинам и другим точечным дефектам [6], изменению структуры и разрушению каталитического и газодиффузионного слоев [8]. Наряду с этим, обнаружено, что многократное повторение циклов заморозки и оттаивания (от -40°С до +80°С), приводит к увеличению контактного сопротивления мембраны, уменьшению электрохимически активной поверхности и изменению ее гидрофильно-липофильных свойств [8].

Для улучшения производительности топливного элемента и для увеличения долговечности компонентов топливного элемента в условиях низких температур применяют микропористый слой между газодиффузионным слоем и мембраной с

каталитическим слоем. Такой слой оказывает благотворное влияние на водный менеджмент внутри топливного элемента, а его поры могут служить в качестве дополнительного резервуара для аккумулирования воды, произведенной во время холодного пуска. [9].

Авторы [10] пришли к выводу, что в обычных условиях микропористый слой не улучшает производительность ТЭ, но в условиях низких температур помогает сохранять тепло, позволяет уменьшить омические потери и улучшить стабильность работы ТЭ.

Также уменьшить пагубное влияние низких температур на работу топливного элемента и его компонентов позволяет использование добавок спирта к водородному топливу, что расширяет температурный диапазон эксплуатации ТЭ за счет предотвращения разрушения компонентов МЭБ (снижение температуры кристаллизации жидкой фазы) и облегчить холодный пуск. Эффективность использования водно-спиртовых растворов в электролизерах с ТПЭ при отрицательных температурах была показана в [11]

Зарубежный рынок предлагает готовые технические решения по использованию спиртовых топливных элементов в диапазоне температур от -20 до +50°С с гарантированными значениями выходной мощности и напряжения [12], в настоящее время не имеющих, к сожалению, российских аналогов. Тем не менее, имеющийся научно-технический задел в области топливных элементов с прямым окислением спиртов позволяет рассчитывать на успешное использование этого реагента как добавки к водородному топливу, что обеспечит возможность создания, эффективно эксплуатируемого при низких температурах топливного элемента с твердым полимерным электролитом на бинарном топливе, представляющем собой смесь водорода и спирта.

Если говорить о «традиционных» химических источниках тока, то наиболее подходящими для арктических применений являются различные первичные и вторичные химические источники тока с неводными электролитами. Среди первичных (неперезаряжаемых) источников тока наиболее популярными являются литий-тионилхлоридные и литий-сульфурилхлоридные источники тока. В настоящее время коммерчески выпускаемые в России и за рубежом литий-тионилхлоридные элементы имеют температурный диапазон от –60 до 70°С [13].

Среди вторичных источников тока наиболее популярные литий-ионные аккумуляторы из-за падения емкости при низких температурах и саморазряда уступали никель-кадмиевым аккумуляторам, однако, имеются определенные перспективы и, в частности система $Li_4Ti_5O_{12}/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. За счет использования в ней наноструктурированных функциональных материалов и специального состава электролита эта система работоспособна при температурах до –40°С [14,15].

Среди новых аккумуляторных систем наибольшие ожидания возлагаются на натрий-ионные аккумуляторы, которые кроме способности работать при температурах до –60 ^{o}С будут характеризоваться меньшей стоимостью из-за отсутствия дефицита натрия по сравнению с литием [16].

Электрохимические суперконденсаторы с неводными электролитами уже сейчас способны работать при температурах до –50°С за счет использования смесевого электролита на основе ацетонитрила. Дальнейшие работы по модификации электролита и функциональных электродных материалов позволят выпускать коммерческие суперконденсаторы работоспособные при температурах до –70°С [17].

Таким образом, исследования и разработки в области «низкотемпературной электрохимической энергетики» имеют большое научное значение и определенные практические перспективы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-23030.

Литература

[1] И. А. Башмаков «Повышение эффективности энергоснабжения в северных регионах России», Энергосбережение №2, 46-52, (2017).
[2] Ш. Гзенгер, Р. Денисов «Перспективы ветроэнергетического рынка в России», https://www.wwindea.org/wp-content/uploads/2017/06/170612-FES-Windenergie-rus-print.pdf, (2017).
[3] В.Н. Фатеев, О.К. Алексеева, С.В. Коробцев, Е.А. Серегина, Т.В. Фатеева, А.Ш. Алиев, А.С. Григорьев «Проблемы аккумулирования и хранения водорода», Chemical Problems, №4, 453-483, (2018).
[4] Н.В. Кулешов, В.Н. Фатеев, С.А. Григорьев «Разработка электрохимических систем с твердым полимерным электролитом», Наукоемкие технологии, Т. 5, № 10, 11-13, (2004).
[5] Q. Yan, H. Toghiani, Y.-W. Lee, K. Liang, H.Causey «Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components», J. Power Sources, vol. 160, 1242–1250, (2006).
[6] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, F. Xiong «Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology», Int J Hydrogen Energy, 39, 18369–78, (2014).
[7] Lei Yao, Jie Peng, Jian-bo Zhang, Yang-jun Zhang «Numerical investigation of cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells in the presence of super-cooled water», International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, Issue 32, 15505-15520, (2018).
[8] X.G. Yang, Y. Tabuchi, F. Kagami, C.-Y. Wang «Durability of membrane electrode assemblies under polymer electrolyte fuel cell cold-start cycling», J. Electrochem. Soc., 155, B752–B761, (2008).
[9] Johan Koa, Whan-Gi Kim, Young-Don Lim, Hyunchul Ju «Improving the cold-start capability of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) by using a dual-function micro-porous layer (MPL): Numerical simulations», International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, Issue 1, 652-659, (2013).
[10] J. Zhou, S. Shukla, A. Putz, M. Secanell «Analysis of the role of the microporous layer in improving polymer electrolyte fuel cell performance», Electrochimica Acta, 268, 366-382, (2018).
[11] V.N. Fateev, E.K. Lyutikova, V.V. Pimenov, S.V. Akelkina, S.E. Salnikov, W. Xing «The possibility of electrolyzer with a solid polymer electrolyte start at low temperatures», Alternative Energy and Ecology (ISJAEE), 12, 28-39, (2015) (In Russ.).
[12] http://stabcom-energy.ru/oborudovanie/sfc/toplivnye-yachejki-efoy-pro/
[13] www.orion-hit.ru/production.
[14] E. Pohjalainen, J. Kallioinen, T. Kallio «Comparative study of carbon free and carbon containing $Li_4Ti_5O_{12}$ electrodes», J. Power Sources, Vol. 279, 481–486, (2015).
[15] H. L. Zou, H. F. Xiang, X. Liang, X. Y. Feng, S. Cheng, Y. Jin, C. H. Chen «Electrospun $Li_{3.9}Cr_{0.3}Ti_{4.8}O_{12}$ nanofibers as anode material for highrate and low-temperature lithium-ion batteries», J. Alloys and Compounds, Vol. 701, 99–106, (2017).
[16] T. Kulova, A. Skundin, A. Chekannikov, S. Novikova, I. Stenina, Yu. Kudryashova, G. Sinenko «Study of Sodium-ion Battery Based on Sodium Vanadium Phosphate and Sodium Titanate at Low Temperatures», Int. J. Electrochem. Sci., 14, 1451 – 1460, (2019).
[17] J. Xu, J. Ding, X. Zhou, Y. Zhang, W. Zhu, Z. Liu, S. Ge, N. Yuan, S. Fang, R.H. Baughman «Enhanced rate performance of flexible and stretchable linear supercapacitors based on polyaniline@Au@carbon nanotube with ultrafast axial electron transport», J. Power Sources, 340, 302-308, (2017).

Деметаллизированные PtM_x/C материалы - перспективные электрокатализаторы для ПОМТЭ

В.Е.Гутерман, С.А.Киракосян, О.А.Спиридонова, Е.А.Могучих, А.А.Алексеенко

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

De-alloyed PtM_x/C materials – perspective electrocatalysts for PEM Fuel Cells

V.E.Guterman, S.A.Kirakosyan, O.A.Spiridonova, E.A.Moguchikh, A.A.Alekseenko

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

e-mail: guter@sfedu.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.19

Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) все больше используются в качестве основного источника энергии в самых разнообразных коммерческих устройствах. Важным компонентом, во-многом определяющим удельные характеристики и долговечность ПОМТЭ, является электрокатализатор. Лучшие электрокатализаторы, применяемые в коммерчески производимых топливных элементах, представляют собой наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов, нанесенные на микрочастицы дисперсных углеродных носителей. Легирование платины вторым компонентом, в качестве которого используются некоторые d-металлы (Co, Ni, Fe, Cu и др.), позволяет повысить удельную (в расчете на единицу площади поверхности наночастиц) активность катализатора, однако представляет опасность с точки зрения возможного отравления мембраны катионами легирующего компонента. Дело в том, что неизбежное селективное растворение менее термодинамически стабильного компонента ведет к появлению в электролите катионов M^{z+}, замещающих протоны в сульфогруппах протонпроводящего полимера. Кроме того, технологичное нанесение двухкомпонентных Pt-M НЧ на углеродный носитель реализовать гораздо труднее, чем НЧ чистой Pt. Весьма непросто обеспечить для таких материалов высокие значения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) платины, прочную адгезию НЧ к носителю, коррозионно-морфологическую стабильность катализатора в целом. Поэтому на пути создания более совершенных (активных и стабильных) платиносодержащих катализаторов по-прежнему конкурируют две стратегии: 1) оптимизация структуры нанесенных платиновых катализаторов и 2) разработка методов получения и поиск оптимальных составов/архитектур наночастиц PtM_x/C катализаторов.

В настоящей работе проведен поиск оптимальной архитектуры двухкомпонентных Pt-Cu наночастиц, разработана методика их нанесения на поверхность микрочастиц углеродных носителей, изучены электрохимическое поведение и долговечность разработанных катализаторов. Выбор меди в качестве легирующего компонента сделан с учетом следующих обстоятельств: 1) легирование платины медью повышает ее активность в реакции электровосстановления кислорода; 2) в случае легирования платины медью в условиях жидкофазного синтеза, управлять архитектурой биметаллических НЧ проще, нежели при получении PtNi и PtCo аналогов; 3) для элиминирования селективного растворения меди может быть использована предобработка $PtCu_x/C$ катализаторов в растворах кислот.

При оценке активности и стабильности катализаторов в качестве образцов сравнения использовали коммерческие Pt/C катализаторы, содержащие от 20 до 40% масс. платины – JM20 и JM40 (HiSPEC3000 и HiSPEC4000, Johnson Matthey) и PM40 (ПРОМЕТЕЙ РД, Россия). Большая часть измерений проведена в трехэлектродной электрохимической ячейке. Электролит – 0.1M $HClO_4$. Каталитический слой формировали на торце стеклографитового дискового электрода посредством нанесения (и последующего высушивания) капли суспензии катализатора в водно-спиртовой смеси. Масса нанесенного катализатора составляла около 0.19 мг/см^2.

Состав $PtCu_x$/C катализаторов в состоянии «как получено» соответствовал диапазону значений $1 \leq x \leq 1.5$. Однако уже в процессе стандартизации электродов, в результате селективного растворения меди состав металлической компоненты изменялся примерно до $PtCu_{0.6\text{-}0.8}$/C. Принимая во внимание возможность негативного влияния катионов Cu^{2+} на протонную проводимость полимера (Нафион), полученные $PtCu_x$/C катализаторы подвергали предварительной обработке в растворах кислот ($HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4) после чего проводили систематическое изучение их электрохимического поведения.

Некоторые сведения о составе и структурных характеристиках одного из образцов $PtCu_x$/C катализатора в состояниях «как получено» (образец 1#) и «после обработки» в кислотах приведены в Таблице 1. Очевидно, что степень извлечения (доля остаточной) меди в составе катализаторов, прошедших «кислотную» обработку, примерно одинакова при использовании 1M растворов разных кислот и возрастает (а для оставшейся в катализаторе меди - уменьшается) при переходе к более концентрированной 5M HNO_3. Достоверное уменьшение размера кристаллитов платины, легированной атомами меди, также наблюдалось только после обработки образца 1# в 5M HNO_3.

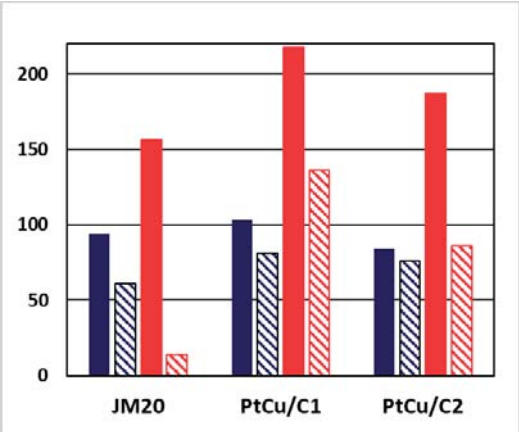
Таблица 1. Состав и структурные характеристики $PtCu_x$/C образцов, полученных после обработки в кислотах.

Образец	Состав раствора для предобработки	Состав металлической компоненты	Массовая доля, % масс.			Средний размер кристаллитов (РФА), нм
			несгораемого остатка	металлической компоненты	платины, %	
1#	-	$PtCu_{2.20}$/C	25.7 ± 0.4	23.8 ± 0.4	13.9 ± 0.4	2.8 ± 0.2
1#_1N	1M HNO_3	$PtCu_{0.76}$/C	18.3 ± 0.4	17.6 ± 0.4	14.1 ± 0.4	2.4 ± 0.2
1#_1Cl	1M $HClO_4$	$PtCu_{0.74}$/C	18.0 ± 0.4	17.3 ± 0.4	13.9 ± 0.4	2.6 ± 0.2
1#_1S	1M H_2SO_4	$PtCu_{0.72}$/C	18.6 ± 0.4	17.9 ± 0.4	14.5 ± 0.4	2.5 ± 0.2
1#_5N	5M HNO_3	$PtCu_{0.58}$/C	17.3 ± 0.4	16.7 ± 0.4	14.1 ± 0.4	1.8 ± 0.2

Несмотря на близость составов катализаторов, прошедших обработку в растворах кислот, они демонстрируют некоторые различия в показателях масс-активности (А/г(Pt)) в РВК. Процедура электрохимической стандартизации предобработанных катализаторов, приводит к селективному растворению части меди, однако оно выражено значительно меньше, чем для исходных образцов в состоянии «как получено». Так, например, для образца 1# состав изменился от $PtCu_{2.20}$/C до $PtCu_{0.50}$/C, в то время как для образцов 1#_1N – от $PtCu_{0.76}$/C до $PtCu_{0.55}$/C, 1#_1S – от $PtCu_{0.72}$/C до $PtCu_{0.47}$/C, 1#_5N – от $PtCu_{0.58}$/C до $PtCu_{0.39}$/C. Важно, что при последующем стресс-тестировании катализаторов степень селективного растворения меди невелика.

Все платиномедные катализаторы проявляют значительно более высокую стабильность в условиях длительного вольтамперометрического стресс-тестирования в элек-

трохимической ячейке по сравнению с коммерческими Pt/C образцами сравнения [1,2]. Особенно велики различия в условиях «жесткого» режима стресс-теста, когда развертка потенциала производится в диапазоне значений 0.6 – 1.4 В. Сравнение значений ЭХАП и активности в РВК некоторых катализаторов до и после проведения стресс-теста (рис. 1) свидетельствуют о преимуществе платиномедных катализаторов. Наконец, результаты первых испытаний $PtCu_x/C$ катализаторов, предобработанных в кислотах, проведенные в мембранно-электродных блоках H_2/Воздух ПОМТЭ продемонстрировали: а) близость исходных вольтамперных и мощностных характеристик к таковым для Pt/C образцов сравнения и б) более высокую высокую стабильность по сравнению с Pt/C (рис. 2). При этом признаков отравления нафиона катионами меди не наблюдалось.



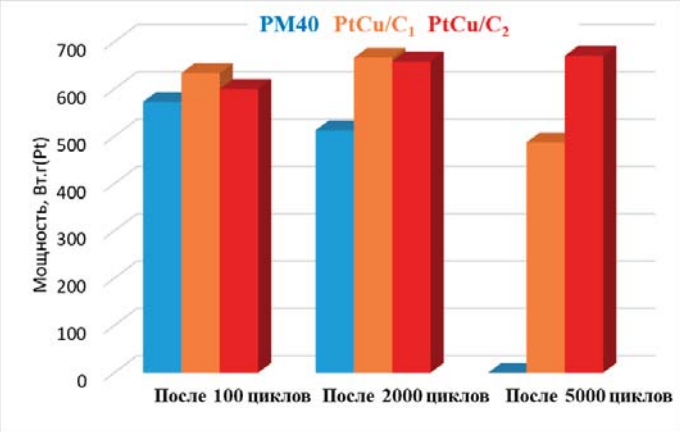


Рисунок 1. Значения ЭХАП (синий цвет) и масс-активности в РВК (красный цвет) некоторых электрокатализаторов до начала (сплошная заливка) и после завершения (штриховая заливка) стресс-теста (5000 циклов развертки потенциала в диапазоне 0.6 – 1.0 В). Измерения проведены в электрохимической ячейке при 25 ^{o}C. Электролит - 0.1M $HClO_4$.

Рисунок 2. Максимальная мощность мембранно-электродных блоков, содержащих Pt/C катализатор PM40 и два de-alloyed $PtCu_x/C$ катализатора, после проведения 100, 2000 и 5000 стресс-тестов. Загрузка платины в каталитических слоях – 0.4 мг/см^2. Температура 25 ^{o}C, давление водорода и воздуха – 1 ати. Влажность газов ~ 100%.

Таким образом де-металлизированные (de-alloyed) $PtCu_x/C$ катализаторы представляют существенный практический интерес для использования в ПОМТЭ. Также отметим, что отечественные Pt/C электрокатализаторы PM20 и PM40 (ПРОМЕТЕЙ РД) продемонстрировали более высокие характеристики активности и стабильности по сравнению с катализаторами HiSPEC (Johnson Matthey) аналогичного состава.

Авторы благодарят д.т.н. А.А. Нечитайлова, к.ф-м.н. А.А. Томасова и к.ф-м.н. Н.В. Глебову (ФТИ им. А.И. Иоффе, СПб.) за проведение испытаний электрокатализаторов в МЭБ ПОМТЭ. Выполнение исследований поддержано госзаданием РФ № 13.3005.2017/4.6.

Литература

[1]. A.A. Alekseenko, E.A. Moguchikh, O.I. Safronenko, V.E. Guterman, «Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts», *Int. J. of Hydrogen Energy,* vol. 43, N51, pp. 22885-22895 (2018).

[2]. Е.А. Могучих, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, Н.М. Новиковский, Н.Ю. Табачкова, В.С. Меньщиков, «Влияние состава и структуры PtCu электрокатализаторов на их стабильность при различных условиях стресс-тестирования», *Электрохимия*, т. 54, в. 11, с. 976-987 (2018).

Комплексный подход к разработке батарей твердооксидных топливных элементов

С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Н.В. Деменева, Г.М. Елисеева, Д.В. Матвеев, Ю.С. Федотов, Д.В. Яловенко.

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

Integrated approach to the development of solid oxide fuel cells

S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, N.V. Demeneva, G.M. Eliseeva, D.V. Matveev, Yu.S. Fedotov, D.V. Yalovenko.

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

e-mail: bredikh@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.24

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее перспективными системами для производства электрической энергии. Их КПД достигает 65%, а с учетом использования высокопотенциальной тепловой энергии — до 90%. Повышение эффективности и увеличение ресурса работы ТОТЭ может быть обеспечено за счет снижения полного внутреннего сопротивления элемента и уменьшения рабочей температуры до 750-850ºС. Следует отметить, что полное сопротивление отдельных ТОТЭ состоит из сопротивления катода, анода, анион-проводящей мембраны и токосъемов, а также суммы контактных сопротивлений. Для создания эффективно работающих ТОТЭ необходимо минимизировать сопротивление электродов через оптимизацию состава, микроструктуры и толщины. Композиты (керметы) Ni/YSZ являются наиболее широко используемыми материалами анодов твердооксидных топливных элементов. В процессе работы твердооксидного топливного элемента на трехфазной границе «металлический электронный проводник (Ni) – керамический анионный проводник (YSZ) – газ (H_2 и H_2O)» протекает реакция окисления топлива (водорода) и образование паров воды (H_2O). Реакция окисления водорода, протекающая на трехфазной границе, в общем виде может быть записана следующим образом:

$$H_2\ (\text{газ}) + O^{2-}\ (\text{YSZ}) \rightarrow H_2O\ (\text{газ}) + 2e^-\ (\text{Ni}) \qquad (1)$$

В настоящее время микромеханизм реакции окисления топлива в композиционных анодах остается предметом обсуждений, поскольку существует только косвенные методы, на основании которых делаются предположения о механизме токообразующих реакций. В тоже время, очевидно, что, «понимание механизма поверхностной реакции, протекающей в аноде вблизи трехфазной границы, является ключом к дальнейшему прогрессу в этой области» [1]. В настоящее время в качестве основных возможных механизмов переноса заряда и окисления топлива рассматриваются следующие механизмы:

“Hydrogen spillover”. Механизм токообразущей реакции, обусловленный миграцией протона (H^+) из никеля либо по поверхности никеля к поверхности анионного проводника YSZ.

“Oxygen spillover”. Механизм токообразующей реакции, обусловленный миграцией аниона кислорода (O^{2-}) из YSZ к поверхности никеля, где происходит реакция взаимодействия аниона кислорода с водородом (H_2) с образованием воды.

В работе было изучены изменения микроструктуры и химических превращений, происходящих в Ni-YSZ композиционных анодах при работе твердооксидного топливного элемента, с целью получения экспериментальных результатов, напрямую свидетельствующих в пользу одного или другого механизма токообразующих реакций и окисления топлива.

Исследования микроструктуры композиционных анодов твердооксидных топливных элементов после их испытаний под токовой нагрузкой показали, что под токовой нагрузкой происходит раздробление зерен никеля и изменение морфологии границы между YSZ и Ni. Были проведены электронно-микроскопические исследования высокого разрешения. Было обнаружено, что после токовых испытаний в приповерхностных областях зерен Ni возникают наноразмерные зерна NiO. Образование нано-зерен NiO обнаружено, в первую очередь, вблизи границы с зернами анионного проводника. Отдельно следует отметить такой важный факт, что наблюдается ориентационное соответствие между решетками YSZ и NiO:

$$(310)_{YSZ} \,||\, (110)_{NiO}, \qquad [001]_{YSZ} \,||\, [1\bar{1}1]_{NiO} \qquad (2)$$

Это однозначно свидетельствует о том, что наноразмерное зерно NiO вырастает на поверхности YSZ как на субстрате. Эпитаксиальный рост нано-зерен NiO на поверхности стабилизированного циркония возможен только в результате перехода анионов кислорода из анионного в электронный проводник при протекании тока.

В настоящей работе нами были проведены прямые “in-situ” исследования химических превращений, происходящих вблизи контакта «анионный проводник – электрод» в зависимости от величины тока, текущего через твердооксидный топливный элемент. Эти исследования проводились с помощью новой “in-situ” методики комбинационного рассеяния света, позволяющей анализировать химические превращения в зоне электрохимической реакции.

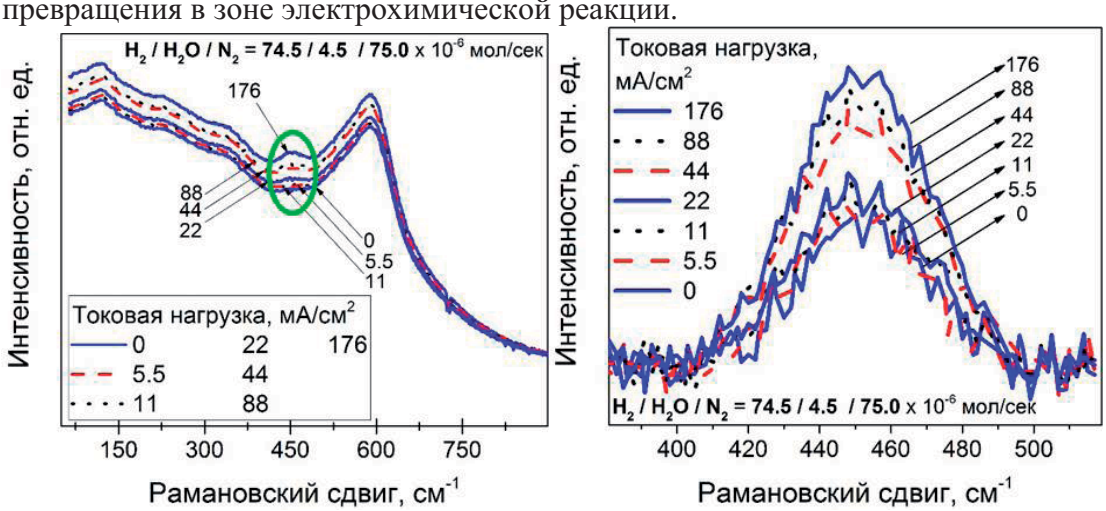


Рисунок 1. Зависимость спектра КРС, полученного с внутреннего интерфейса между мембраной анионного проводника и анодом, от плотности анодного тока

Из рисунка видно, что при повышении плотности тока через анод интенсивность спектральной линии растет, что отвечает росту содержания кислорода в решетке легированного диоксида церия. Мы связываем полученный результат с процессом, при котором ток, текущий через твердооксидный топливный элемент, сопровождается переносом анионов кислорода через мембрану анионного проводника YSZ в композиционный анод, где анионы кислорода встраиваются в решетку GDC с изменением степени окисления церия от Ce^{+3} до Ce^{+4}. Окисление топлива (водорода) протекает с участием аниона кислорода из решетки GDC и сопровождается восстановлением Ce^{+4} до Ce^{+3}. Уменьшение или полное выключение тока, текущего через ТОТЭ, про сохранении потока водорода в анодной камере сопровождается уменьшением интенсивности симметричных колебаний кислорода в $CeO_{2-\delta}$. В

соответствии с вышеприведенными результатами впервые получены экспериментальные данные, напрямую свидетельствующие о механизме переноса заряда и протекании токообразующих реакций в композиционных анодах ТОТЭ непосредственно на интерфейсе «электролит/анод».

Основываясь на полученных выше данных о механизме переноса заряда и протекании токообразующих реакций в композиционных анодах ТОТЭ нами была оптимизирована процедура изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ) твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при температурах близких к оптимальным для анодного электрода [3]. Было показано, что переход к более высоким температурам совместного спекания позволил получать ТОТЭ со стабильными электрохимическими характеристиками. С целью предотвращения химического взаимодействия между катодным материалом и анионным проводником на базе стабилизированного диоксида циркония в конструкцию был введен защитный подслой, проведена также замена анионного проводника в композиционном функциональном катодном электроде. Незначительные изменения были внесены и в другие параметры изготовления электродов. В результате проведенной оптимизации удалось получить плоские образцы с многослойными электродами оптимизированного состава и микроструктуры. Полученные МЭБ демонстрируют стабильные высокие электрохимические характеристики. Плотность снимаемой с элемента мощности при рабочей температуре 850 °C и рабочем напряжении 0.8 В составляет 280 мВт/см^2. За время краткосрочных ресурсных испытаний внутреннее сопротивление ТОТЭ уменьшилось на 9%, что объясняется как улучшением электрического контакта на внутренних интерфейсах экспериментальной сборки, так и увеличением каталитической активности анодного электрода.

Токовые коллекторы являются ключевыми компонентами батареи (стека) твердооксидных топливных элементов, так как выполняют функции электрической коммутации, разделения газовых пространств единичных топливных элементов, а также газораспределения. Нами разработаны и изучены защитные никелевые покрытия, с изменяющимся в процессе длительных испытаний составом, обеспечивающие значения величины удельного поверхностного сопротивления (ρ_{ASR}) в контакте с LSM катодом ρ_{ASR} ~ 5-10мОм см^2 в течение времени эксплуатации более 25 000 часов в условиях катодной камеры ТОТЭ. Изучена микроструктура и состав сложных окислов, формирующихся на месте покрытия за счет взаимной диффузии материала покрытия и стали. Показано, что сформированный слой проводящих окислов обеспечивает минимальное значение ρ_{ASR} в течение всего времени работы батареи ТОТЭ (не менее 30 000 часов) [4].

Литература

[1] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal & J. Vohs, “Advanced anodes for high-temperature fuel cells”, Nature Materials, vol. 3, I. 1, pp. 17-27 (2004).

[2] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin “In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceriacontaining SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte”, Solid State Ionics, vol. 319, 125-129 (2018).

[3] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.V. Korovkin, D.V. Yalovenko, and S.I. Bredikhin, “Fabrication of Membrane–Electrode Assemblies for Solid-Oxide Fuel Cells by Joint Sintering of Electrodes at High Temperature”, Russian Journal of Electrochemistry, vol. 53, No. 8, pp. 873–879 (2017).

[4] N.V. Demeneva, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, “Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors” MATERIALS LETTERS, vol. 240, pp. 201-204 (2019).

Формирование многослойной тонкопленочной структуры анод-электролит-катод ТОТЭ методом магнетронного распыления

А.А. Соловьев[1], А.В. Шипилова[1], И.В. Ионов[1], Е.А. Смолянский[2], С.В. Работкин[1]

[1]*Институт сильноточной электроники СО РАН,*
634055, Томск, пр. Академический, д. 2/3
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,*
364050, Томск, пр. Ленина, д. 30

The formation of a multilayer thin-film structure of SOFC by magnetron sputtering

A.A. Solovyev[1], A.V. Shipilova[1], I.V. Ionov[1], E.A. Smolyansky[2], S.V. Rabotkin[1]

[1]*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,*
2/3 Akademichesky Ave., 634055, Tomsk
[2]*National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Ave., 30, 364050, Tomsk*

andrewsol@mail.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.16

Очевидным преимуществом формирования мембранно-электродного блока (МЭБ) твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) в виде тонкопленочной структуры является снижение омических потерь и как результат, возможность снижения рабочей температуры топливного элемента (ТЭ). Последнее, в свою очередь, позволяет расширить круг используемых для изготовления ТОТЭ материалов, снизить скорость их деградации, увеличить срок службы ТЭ.

При снижении рабочей температуры ТОТЭ из-за замедления скорости протекания электрохимических реакций необходимо повышать эффективность электродов с целью уменьшения поляризационного сопротивления и повышения удельной мощности ТЭ. Для повышения эффективности электродов используется подход, заключающийся в формировании электродных слоев в виде двух- или трехслойной структуры [1, 2]. При таком подходе двухслойный электрод, например, состоит из основного крупнопористого слоя, обеспечивающего свободную диффузию газа в рабочую зону и токосъем, и мелкопористого, чаще наноструктурированного, функционального слоя, отвечающего за эффективность протекания электрохимических реакций. Формирование анодного функционального слоя, примыкающего к электролиту, осуществляют с целью увеличения длины трехфазной границы и уменьшения активационной поляризации на аноде [1]. Введение в структуру МЭБ тонкого менее 1 мкм дополнительного каталитически активного слоя из материала катода за счет увеличения активной площади протекания реакции позволяет повысить скорость реакции восстановления кислорода [2].

Формирование функциональных слоев электродов в настоящее время осуществляют различными методами, такими как пленочное литье, импульсное лазерное осаждение, центрифугирование и другие. Ранее авторами работы успешно была продемонстрированная возможность осаждения каждого из слоев МЭБ ТОТЭ методом магнетронного распыления [3,4] и изучено влияние свойств и микроструктуры каждого из таких слоев на характеристики ТЭ. В данной работе приводятся результаты исследования характеристик ячейки ТОТЭ, включающей в себя функциональный анодный слой, двухслойный электролит и функциональный катодный слой, осажденные методом магнетронного распыления.

Осаждение функционального анодного NiO/YSZ слоя на коммерческие NiO/YSZ аноды (SOFCMAN, Китай) осуществлялось путем совместного реактивного магнетронного распыления Ni и $Zr_{0.86}Y_{0.14}$ мишеней. Последовательное осаждение слоев YSZ и CGO электролита проводилось методом реактивного магнетронного распыления $Zr_{0.86}Y_{0.14}$ и $Ce_{0.9}Gd_{0.1}$ мишеней. Осаждение функционального катодного LSC слоя осуществлялось путем импульсного магнетронного распыления $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ мишени (Nova Fabrica Ltd., Литва) диаметром 72 мм в атмосфере Ar и O_2. Для исследования электрохимических характеристик топливных ячеек на поверхность осажденного катодного функционального слоя методом трафаретной печати наносили катодный токосъемный слой из $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ пасты (CERA-FC Co., Южная Корея). Данный слой спекался при рабочей температуре ячейки 800ºС в процессе её первого включения. Схема измерения вольтамперных характеристик подробно описана в [5].

На рис. 1(а) представлена микроструктура поперечно излома топливной ячейки с несущим NiO/YSZ анодом, у которой NiO/YSZ анодный функциональный слой (AFL), двухслойный YSZ/CGO электролит и LSC функциональный катодный слой нанесены методом магнетронного распыления, а контактный LSC катодный слой нанесен методом трафаретной печати.

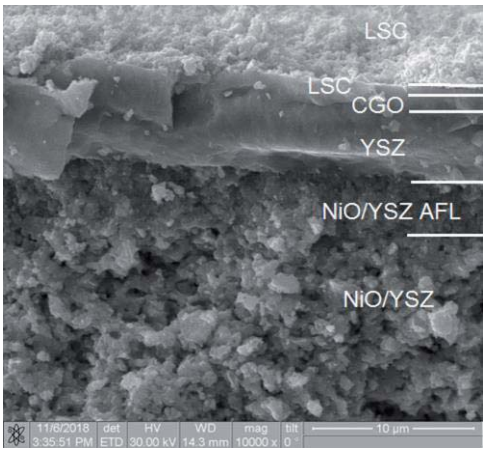


Рисунок 1 - Микроструктура поперечно излома топливной ячейки ТОТЭ №2 (Таблица 1) после испытания.

Видно, что все слои, осажденные методом магнетронного распыления, имеют хороший контакт и адгезию друг с другом. Двухслойный электролит имеет плотную, однородную структуру без трещин и расслаивания. Слабо различима граница между достаточно плотным LSC катодным функциональным слоем и электролитом, что должно облегчать диффузию ионов кислорода через эти слои. Хорошая адгезия получена также между анодным функциональным слоем и пористой NiO/YSZ подложкой. В данном случае функциональный анод кроме каталитической функции играет роль переходной области между микропористой подложкой и газонепроницаемым электролитом, обеспечивая условия формирования последнего в виде плотного покрытия толщиной менее 10 мкм.

Была изготовлена и испытана серия образцов ТОТЭ с разными толщинами анодного функционального слоя. Оптимальная толщина функционального катода была определена авторами ранее и в данной работе во всех случаях составляла 600 нм. Результаты измерения мощностных характеристик топливных ячеек представлены в Таблице 1. Проведенные исследования позволили определить оптимальное соотношение толщин катодного и анодного функционального слоев, при котором происходит увеличение удельной мощности во всем диапазоне рабочих температур ТЭ.

С точки зрения достижения максимальной удельной мощности при работе на 800ºС оптимальной является толщина анодного функционального слоев 2000 нм (ТЯ № 2).

Таблица 1. Результаты испытания топливных ячеек со структурой: несущий анод – NiO/YSZ функциональный слой – YSZ электролит – CGO барьерный слой – LSC функциональный слой и контактный слой LSC.

№ ячейки	Толщина LSC/NiO-YSZ AFL	Максимальная плотность мощности, мВт/см^2				
		800°C	750°C	700°C	650°C	600°C
1	600 нм / 500 нм	1990	1646	1215	797	427
2	600 нм / 2000 нм	2200	1560	1018	590	280
3	600 нм / 4000 нм	1580	1264	870	549	261
4	0 / 0	1587	1100	790	513	280

Максимальная удельная мощность топливной ячейки с таким AFL на 800ºC составила 2200 мВт/см^2. При работе на меньших температурах оптимальной является толщина анодного функционального слоя 500 нм. Это связано с диффузионными ограничениями в нанопористом AFL, которые становятся более выраженными с увеличением его толщины. Для примера на рис. 2 представлены вольтамперные и мощностные характеристики ячейки № 1 (Таблица 1) с толщиной функционального анода 500 нм (рис. 2(б)) и топливной ячейки без функциональных электродных слоев (ТЯ № 4, Таблица 1) (рис. 2(а)).

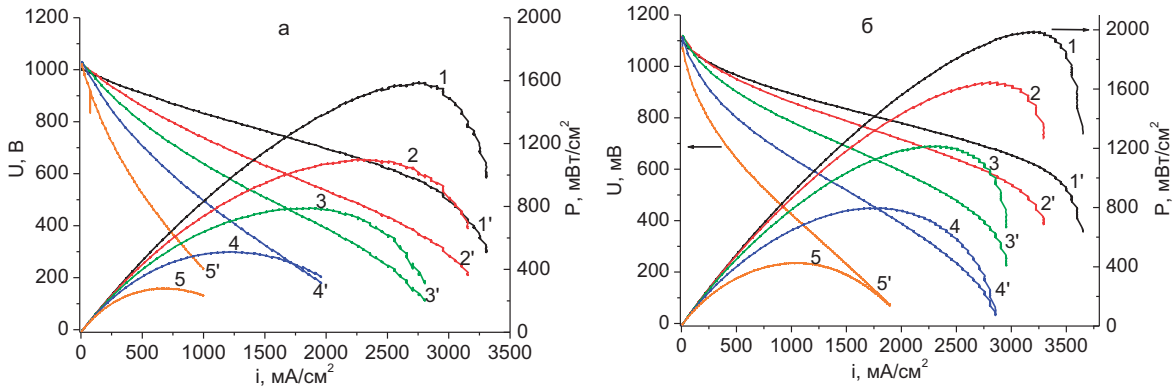


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики топливных ячеек № 4 (а) и № 1 (б): 1, 1′– 800°C; 2, 2′ – 750°C; 3, 3′ – 700°C; 4, 4′ – 650°C; 5, 5′ – 600°C.

Видно, что формирование анодного и катодного функциональных слоев позволяет увеличить удельную мощность ТОТЭ с несущим анодом на 25-50% в зависимости от температуры. Однако из рис. 2 можно заметить, что для ячейки №1 (рис. 2, б) с функциональными электродными слоями при температуре 700-800ºC характерен более быстрый спад тока при больших плотностях тока, связанный с диффузионными ограничениями. На вольтамперных характеристиках топливной ячейки без функциональных слоев (рис. 2, а) диффузионные ограничения менее выражены.

Литература

[1] T. Yamaguchi, H. Sumi, K. Hamamoto, T. Suzuki, Y. Fujishiro, J.D. Carter, S.A. Barnett «Effect of nanostructured anode functional layer thickness on the solid-oxide fuel cell performance in the intermediate temperature», International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 39, Is. 34, p. 19731-19736 (2014).

[2] A. Chrzan, J. Karczewski, D. Szymczewska, P. Jasinski «Nanocrystalline cathode functional layer for SOFC», Electrochimica Acta, Vol. 225, p. 168-174 (2017).

[3] I.V. Ionov, A.A. Solovyev, A.V. Shipilova, A.M. Lebedynskiy, E.A. Smolyanskiy, A.L. Lauk, V.A. Semenov «Reactive co-sputter deposition of nanostructured cermet anodes for solid oxide fuel cells», Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 57, 01AF07 (2018).

[4] A.A. Solovyev, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, A.N. Kovalchuk, M.S. Syrtanov «Magnetron-sputtered $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ nanocomposite interlayer for solid oxide fuel cells», Journal of Nanoparticle Research, Vol. 19, 87 (2017).

[5] А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская «Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным ZrO_2:Y_2O_3 электролитом», Электрохимия, Т. 47(4), с. 524-533 (2011).

Технологии топливных элементов: вопросы стандартизации в рамках реализации программы поддержки Центров национальной технологической инициативы (НТИ)

Александр Юрьевич Раменский

Национальная ассоциация водородной энергетики (НАВЭ РФ)

Fuel cells technology: standardization issues as part of the support program of the National Technology Initiative Centers (NTI)

A.Yu.Ramenskiy

National Association for Hydrogen Energy (NAHE)

e-mail: ramenskiy@mail.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.60

На глобальном уровне вопросами стандартизации в сфере топливных элементов (ТЭ) занимается главным образом Международная электротехническая комиссия, МЭК (International Electrotechnical Commission, IEC), представляющая собой международную некоммерческую организацию по стандартизации в области электрических, электронных и смежных технологий. На практике эту работу осуществляет Технический комитет в области стандартизации «Технологии топливных элементов» (IEC/TC 105 «Fuel Cell Technologies»). Международная электротехническая комиссия (МЭК) тесно сотрудничает с Международной организацией по стандартизации (ИСО), в рамках которой действует Технический комитет по стандартизации «Водородные технологии» (ISO/TC 197 «Hydrogen Technologies»). В компетенцию ISO/TC 197 входят вопросы, связанные с применением водорода, в том числе при использовании электрохимических генераторов ЭХГ на основе ТЭ, включая производство, хранение, транспортирование и применение H_2 в различных отраслях народного хозяйства.

Национальная система стандартизации нашей страны регулируется Федеральным законом «О стандартизации в Российской Федерации» от 29.06.2015т г. № 162-ФЗ, который в качестве одной из своих задач определяет содействие интеграции России в мировую экономику и международные системы стандартизации в качестве равноправного партнера с целью внедрения передовых технологий, достижение и поддержание технологического лидерства Российской Федерации в высокотехнологичных (инновационных) секторах экономики.

Постановлением Правительства РФ от 16 октября 2017 г. No 1251 определены меры по реализации политики в области инновационного развития, в том числе в сфере создания Центров национальной технологической инициативы (НТИ) на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций.

Планируется, что ряд таких Центров НТИ должны реализовать усилия по продвижению на национальный и международный рынок технологий топливных элементов на основе водородной энергетики.

Важно отметить, что в настоящее время сами органы управления НТИ, в том числе проектные офисы и соответствующие Центры в своей основе формируются на основе либо государственных организаций, либо акционерных обществ со 100-процентным государственным капиталом. Таким образом все оборудование и консалтинговые услуги, направленные на реализацию задач, связанных с освоением водородных технологий и топливных элементов, должны осуществляться в соответствии с Федеральным законом от

18 июля 2011 г. N 223-ФЗ "О закупках товаров, работ, услуг отдельными видами юридических лиц". Это означает, что в качестве информационного обеспечения закупки (статья 4) в документации, связанной например со строительством Центра, приобретением исследовательского оборудования и приборов, а также разработкой методик испытаний электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе ТЭ и др., должны быть указаны требования в соответствии с федеральными законами "О техническом регулировании" от 27.12.2002 N 184-ФЗ и «О стандартизации в Российской Федерации» от 29.06.2015 N 162-ФЗ.

Если заказчиком в документации о закупке не используются установленные в соответствии с законодательством Российской Федерации требования по стандартизации, в ней должно содержаться обоснование необходимости использования иных требований, обосновывающих их отсутствие.

Важным фактором является применение современных национальных стандартов в области водородных технологий и топливных элементов. Разработка документов по стандартизации в сфере водородных технологий (ВТ) и топливных элементов (ТЭ) в составе Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) осуществляется Техническим комитетом «Водородные технологии» (ТК 029). В настоящее время Росстандарт в рамках деятельности ТК 029 ввел в действие 33 национальных стандарта в сфере водородных технологий и топливных элементов, большая часть которых идентичная международным стандартам ИСО и МЭК. Такие стандарты формируют критерии оценки эффективности, регулируют требования к методам испытаний для определения рабочих характеристик единичных топливных элементов, блоков ТЭ, модулей ТЭ и энергоустановок в целом, а также требования безопасности в сфере ВТ и ТЭ.

В таблице 1 представлен перечень национальных стандартов в области топливных элементов и смежных водородных технологий.

Перечень национальных и межгосударственных стандартов, действующих в Российской Федерации и относящихся к компетенции ТК 029

№ N	Обозначение	Заглавие
1	ГОСТ Р 54110-2010	Водородные генераторы на основе технологий переработки топлива. Часть 1. Безопасность
2	ГОСТ Р 54111.1-2010	Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования безопасности. Часть 1: Функциональная безопасность транспортного средства
3	ГОСТ Р 54111.2-2010	Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования безопасности. Часть 2: Защита от опасностей, связанных с использованием водорода, в транспортных средствах, работающих на сжатом водороде
4	ГОСТ Р 54113-2010	Соединительные устройства для многократной заправки сжатым водородом наземных транспортных средств
5	ГОСТ Р 54114-2010	Передвижные устройства и системы для хранения водорода на основе гидридов металлов
6	ГОСТ Р 54111.3-2011	Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования техники безопасности. Часть 3. Защита людей от поражения электрическим током
7	ГОСТ Р ИСО 14687-1-2012	Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 1. Все случаи применения, кроме использования в топливных элементах с протоннообменной мембраной, применяемых в

		дорожных транспортных средствах
8	ГОСТ Р 55226-2012	Водород газообразный. Заправочные станции
9	ГОСТ Р ИСО 13985-2013	Жидкий водород. Топливные баки для наземного транспорта
10	ГОСТ Р ИСО 22734-1-2013	Генераторы водородные на основе процесса электролиза воды. Часть 1: Генераторы промышленного и коммерческого назначения
11	ГОСТ Р ИСО 23828-2013	Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Измерение потребления энергии. Транспорт на сжатом водороде
12	ГОСТ Р ИСО 26142-2013	Приборы стационарные для обнаружения водород
13	ГОСТ Р 55466-2013	Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 2. Применение водорода для топливных элементов с протоннообменной мембраной дорожных транспортных средств
14	ГОСТ Р 55891-2013	Водород газообразный и водородные смеси. Бортовые системы хранения топлива для транспортных средств
15	ГОСТ Р ИСО 22734-2-2014	Генераторы водородные на основе процесса электролиза воды. Часть 2. Применение в жилых помещениях
16	ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014	Технологии топливных элементов. Часть 2. Модули топливных элементов
17	ГОСТ Р МЭК 62282-3-100-2014	Технологии топливных элементов. Часть 3-100. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Безопасность
18	ГОСТ Р МЭК 62282-3-200-2014	Технологии топливных элементов. Часть 3-200. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Методы испытаний для определения рабочих характеристик
19	ГОСТ Р 56188.1-2014	Технологии топливных элементов. Часть 1. Терминология
20	ГОСТ Р ИСО 23273-2015	Дорожные транспортные средства на топливных элементах. Требования безопасности. Защита от опасностей, связанных с применением сжатого водорода в качестве автомобильного топлива.
21	ГОСТ IEC 62282-3-201-2015	Технологии топливных элементов. Часть 3-201. Стационарные энергоустановки, установки на топливных элементах. Методы испытаний для определения рабочих характеристик систем малой мощности
22	ГОСТ IEC 62282-3-300-2015	Технологии топливных элементов. Часть 3-300. Стационарные энергоустановки на топливных элементах. Монтаж.
23	ГОСТ IEC 62282-5-1–2015	Технологии топливных элементов. Часть 5-1. Портативные энергоустановки на топливных элементах. Безопасность.
24	ГОСТ ISO 14687-3–2016	Топливо водородное. Технические условия на продукт. Часть 3. Применение для топливных элементов с протонообменной мембраной стационарных энергоустановок
25	ГОСТ ISO 16110-2-2016	Водородные генераторы на основе технологий переработки топлива. Часть 2 Методы измерения рабочих характеристик.
26	ГОСТ ISO/TR 11954-2016	Дорожный транспорт на топливных элементах. Измерение максимальной скорости
27	ГОСТ ISO 13984-2016	Водород сжиженный. Стыки заправки топливом автомобилей

28	ГОСТ IEC 62282-7-1-2016	Технологии производства топливных батарей. Часть 7-1. Методы испытаний одиночных элементов для полимерных электролитных топливных батарей
29	ГОСТ ISO 12619-1-2017	Транспорт дорожный. Сжатый газообразный водород и компоненты топливной системы водорода/природного газа. Часть 1. Общие требования и определения
30	ГОСТ ISO 12619-2-2017	Транспорт дорожный. Сжатый водород и компоненты топливной системы водорода/природного газа. Часть 2. Рабочие характеристики и общие методы испытаний
31	ГОСТ ISO 12619-3-2017	Транспорт дорожный. Сжатый водород и компоненты топливной системы водорода/природного газа. Часть 3. Регулятор давления
32	ГОСТ ISO 11114-1-2017	Баллоны газовые. Совместимость материалов, из которых изготовлены баллоны и клапаны, с содержимым газом. Часть 1. Металлические материалы
33	ГОСТ ISO 11114-4-2017	Баллоны газовые переносные. Совместимость материалов, из которых изготовлены баллоны и клапаны, с содержимым газом. Часть 4. Методы испытания для выбора металлических материалов, устойчивых к водородному охрупчиванию

Следует иметь в виду, что в Российской Федерации водород широко применяется в различных областях, в том числе, в химической, пищевой, стекольной промышленности и др. В этих отраслях распространение получили следующие национальные стандарты:

- ГОСТ 3022–80 «Водород технический, Технические условия», разработанный Минудобрений СССР (марки – А,Б);
- ГОСТ Р 51673–2002 «Водород газообразный чистый. Технические условия», разработанный ФГУП НИИХИММАШ, ЗАО НТА «Наука», АО «ГИАП» (сорт – высший, первый, второй).
- ГОСТ Р 56248–2014 «Водород жидкий. Технические условия», разработанный ФКП «НИЦ РКП» и введенный ТК 60 «Химия» (марки – А,Б).

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) ввело в действие серию национальных стандартов, идентичных международным стандартам ИСО, определяющих требования к водороду как топливу для энергоустановок различного применения, в том числе:

- ГОСТ Р ИСО 14687-1–2012, идентичный ISO 14687-1:1999;
- ГОСТ Р 55466–2013/ISO/TS 14687-2–2008, идентичный ISO 14687-2:2008;
- ГОСТ ISO 14687-3-2016, идентичный ISO 14687–3:2014.

В соответствии с указанными стандартами водород в качестве топлива для различных видов энергоустановок классифицируется следующим образом:

- Тип I, сорт A – топливо для двигателей внутреннего сгорания, использующихся в транспортных средствах и жилищно-коммунальном хозяйстве;
- Тип I, сорт B – топливо для промышленного применения при производстве электроэнергии или в качестве источника тепла;
- Тип I, сорт C – топливо, используемое в наземных вспомогательных комплексах для воздушного и космического транспорта;
- Тип I, сорт D - газообразное водородное топливо для транспортных средств на топливных элементах (ТСТЭ) с протонообменной мембраной (Proton exchange membrane, PEM);
- Тип I, сорт E (категории 1,2,3) – газообразное водородное топливо для стационарных энергоустановок на топливных элементах в зависимости от требований, установленных изготовителем;

- Тип II, сорт С – топливо для бортовых двигательных установок воздушного и космического транспорта, электроэнергетики, наземного транспорта;
- Тип II (сорт D) - жидкое водородное топливо для ТСТЭ с протонообменной мембраной;
- Тип III – топливо для бортовых двигательных установок воздушного и космического транспорта.

П р и м е ч а н и е – Для жидкого водорода типа II топлива с параметрами, эквивалентными сортам А и В, в классификации отсутствуют.

Сравнивая характеристики технического водорода марок А и Б по ГОСТ 3022–80 и сортов чистого водорода по ГОСТ Р 51673–2000 с требованиями стандартов для водородного топлива Типа I, Типа II и Типа III, следует отметить, что в двух первых стандартах нормируется содержанию только таких примесей как: кислород, азот, аргон и паров воды.

В международных и гармонизированных с ними национальных стандартах для водородного топлива установлены требования по концентрации углеводородных соединений и других примесей таких как: He, Ar, CO_2, CO, H_2S, COS, CS_2, CH_2SH, HCHO HCOOH, которые могут оказывать существенное влияние на работоспособность генераторов на основе топливных элементов.

Следует учитывать, что технический водород марок А и Б по ГОСТ 3022–80 по ряду параметров может иметь худшие качественные характеристики, по сравнению водородным топливом, применяемым для топливных элементов с протонообменной мембраной. В этой связи, в целях предотвращения отрицательного влияния состава технического водорода по ГОСТ 3022–80 на показатели энергоустановок на основе топливных элементов с протонообменной мембраной, представляется целесообразным при его использовании, согласовывать характеристики указанных марок с изготовителем топливных элементов, а также с производителем технического водорода.

Методы испытания топливных элементов

Необходимость разработки стандартных требований к испытанию систем топливных элементов возникла с пониманием необходимости гармонизации нормативно технической базы, связанной с их использованием в различных энергоустановках. Это обстоятельство обусловило стремление международных, межгосударственных и национальных организаций в области стандартизации разработать и принять серию гармонизированных стандартов. Сведения о национальных стандартах, идентичных международным стандартам ИСО и МЭК представлены ниже.

ГОСТ IEC 72282-7-1-2016 идентичен международному стандарту IEC 62282-7-1:2010, вступил в действие с 01.09.2017 года.

ГОСТ IEC 72282-7-1-2016 распространяется на соединения элементов, испытательную аппаратуру, измерительные приборы, методы измерений, методы проверки технических характеристик, протоколы (отчеты) испытаний единичных топливных элементов с полимерным электролитом (далее – ТЭПЭ) и может быть использован для оценки:

- рабочих характеристик мембранно-электродного блока (МЭБ) для ТЭПЭ;
- материалов или конструкций других компонентов ТЭПЭ;
- влияния примесей, находящихся в топливе и/или в воздухе, на работу топливных элементов.

Требования к стенду для проведения испытаний единичного элемента включает в себя:

- управление расходом газообразных реагентов, для дозирования газообразного топлива и окислителя, подаваемых в топливный элемент при требуемой электрохимической стехиометрии;

- управление увлажнением газообразных реагентов до требуемой точки росы перед подачей в топливный элемент;
- управление давлением газовых реагентов для регулирования давления внутри топливного элемента;
- регулирование нагрузки для получения заданного значения тока элемента. Блок нагрузки должен работать либо в режиме стабилизации тока, либо в режиме стабилизации напряжения;
- управление нагревом/охлаждением элемента, для нагрева или охлаждения единичного элемента до заданной рабочей температуры;
- мониторинг и регистрация напряжения элемента;
- управление испытательным стендом с вышеперечисленными функциями;
- системы безопасности, позволяющие автоматически (или вручную со звуковой сигнализацией) остановить проведение испытания в случае аварии.

Представлены методики испытания единичного топливного элемента, включая определение вольт-амперной характеристики, параметров при постоянном расходе газа, при стехиометреческом соотношении рабочих газов, процедуры для определения внутреннего сопротивления, проверки предельного тока, проверки диффузионных характеристик сред, проверки влияния влажности топлива и окислителя, оценки влияния состава топлива, для проведения циклических и ресурсных испытаний, проверки параметров образцов в разных температурных условиях и др.

ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014 идентичен международному стандарту IEC 62282-2:2012, введен в действие с 01.07.2015 года.

Международная интеграция, связанная с разработкой, производством и эксплуатацией энергоустановок на основе топливных элементов, требует формирования единых технических требований к модулям топливных элементов. В этой связи Международной электротехнической комиссией (МЭК) в 2012 году был разработан и введен в действие международный стандарт IEC 62282-2:2012, который лег в основу идентичного национального стандарта.

Национальный стандарт ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014 регламентирует широкий спектр видов испытаний, включая типовые и приемочные испытания в том числе:

- испытания в условиях нормальной эксплуатации;
- испытание на допустимое рабочее давление;
- испытание системы охлаждения на герметичность под давлением;
- испытание на воздействие электрических нагрузок;
- испытание повышенным давлением;
- испытание диэлектрика на электрическую прочность;
- испытание на перепад давления;
- испытание на наличие концентрации горючих веществ;
- испытания в условиях нештатных ситуаций;
- испытание на недостаточную подачу топлива;
- испытание на недостаточную подачу кислорода/окислителя;
- испытание на короткое замыкание;
- испытание на недостаточное/неисправное охлаждение;
- испытания на утечку газа;
- испытание системы отслеживания кроссовера газов;
- испытания на удар и вибрацию;
- проверка цикла замерзания/оттаивания.

ГОСТ Р МЭК 62282-2-2014 также определяет правила маркировки продукции, предоставления технической документации, инструкций по монтажу, техническому обслуживанию, эксплуатации и утилизации модулей топливных элементов. Опираясь на существующую международную систему стандартизации в области модулей топливных

элементов современным разработчикам энергоустановок представляется возможным создать свой сегмент рынка, обусловленный тем, что модуль топливного элемента может являться самостоятельным продуктом коммерциализации, имеющим свои определенные технические характеристики.

ГОСТ Р МЭК 52282-3-200–2014 идентичен международному стандарту IEC 62282-3-200:2012, вступил в действие с 01.07.2015 г.

Требования ГОСТ Р МЭК 62282-3-200–2014 распространяются на методы определения технических и экологических характеристик установок мощностью свыше 10 кВт, в том числе:

- мощностных характеристик в заданных рабочих и переходных режимах;
- экономических характеристик, в том числе для расчета электрического коэффициента полезного и тепловой эффективности в заданных рабочих режимах;
- экологических характеристик, связанных с выбросами отработавших газов, уровнем шума и т.д. в заданных рабочих и переходных режимах.

ГОСТ IEC 62282-3-201–2015 идентичен IEC 62282-3-201:2013, вступил в действие с 01.05.2017.

Требования ГОСТ IEC 62282-3-201–2015 регламентируют методы испытания для определения рабочих характеристик систем малой мощности, до 10 кВт. Указанный стандарт базируется на национальном стандарте ГОСТ Р МЭК 62282-3-200-2014, в котором приведено описание методов испытаний в целом для определения рабочих характеристик, которые являются общими для всех типов топливных элементов. В ГОСТ IEC 62282-3-201–2015 описываются только типовые испытания и методы проведения этих испытаний. Стандарт предназначен главным образом для изготовителей с целью сертификации энергоустановок малой мощности.

Учитывая особенности становления современного глобального рынка технологий топливных элементов, система органов государственной власти Российской Федерации, общественные организации и субъекты национального бизнеса уже сегодня активно продвигают действующую систему национальных и межгосударственных стандартов в области водородных технологий и топливных элементов, которые в большой степени идентичны международным стандартам ИСО, МЭК и др.

Выводы и рекомендации

1. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) в рамках деятельности Технического комитета по стандартизации «Водородные технологии» ТК 029, и Некоммерческого партнерства «Национальная ассоциация водородной энергетики» (НП НАВЭ), опираясь на основополагающим принципы государственного регулирования, установленные федеральными законами "О техническом регулировании" от 27.12.2002 N 184-ФЗ и «О стандартизации в Российской Федерации» от 29.06.2015 N 162-ФЗ, планомерно формирует систему стандартизации водородных технологий и топливных элементов с учетом развития международного рынка, стимулируя таким образом продвижение инновационной деятельности в России.

2. Формирование технической политики в области топливных элементов и сопутствующих им водородах технологий с учетом гармонизации национальной и международной системы технического регулирования, является элементом стратегического планирования, направленного на содействие социально-экономическому развитию Российской Федерации, интеграции в мировую экономику и международные системы стандартизации в качестве равноправного партнера, улучшение качества жизни населения страны, обеспечение обороны и безопасности государства, техническое перевооружение промышленности, улучшение качества продукции, повышение конкурентоспособности товаров российского производства и достижение технологического лидерства нашей страны в самое ближайшее время.

3. Действующая национальная законодательная и нормативно-техническая база формирует благоприятный инвестиционный климат для коммерциализации технологий топливных элементов и сопутствующих им водородных технологий в Российской Федерации а также интеграции отечественного бизнеса в глобальную водородную экономику.

4. Реформа технического регулирования Российской Федерации создает благоприятные условия для дальнейшей модернизации нормативно–технической базы водородных технологий, устранения архаичных норм, а также формирования правоприменительной практики в области нормативно-технического регулирования.

5. Применение требований национальных стандартов для оценки продукции в области ВТ и ТЭ позволит также более эффективно реализовать современные тенденции в области реализации товаров, работ, услуг, установленные Федеральными законами N 44-ФЗ от 05.04.2013 "О контрактной системе в сфере закупок товаров, работ, услуг для обеспечения государственных и муниципальных нужд" и от 18.07.2011 N 223-ФЗ "О закупках товаров, работ, услуг отдельными видами юридических лиц" (с изм. и доп., вступ. в силу с 09.01.2018).

6. Международное сотрудничество в рамках технических комитетов ISO/TC 197 и IEC/TC 105, имплементация международных стандартов в национальную и межгосударственную систему технического регулирования являются приоритетным направлением для коммерциализации водородных технологий и топливных элементов в России

Литература

[1] Раменский А.Ю. “Водород в качестве топлива: Предмет и цели стандартизации” *Альтернативная энергетика и экология,* № 1, 35–44 (2015).

[2] Раменский А.Ю., Григорьев С.А. “Технологии топливных элементов: Вопросы технического регулирования”, *Альтернативная энергетика и экология*, №19-20, 107-129 (2016).

[3] Раменский А.Ю. “Применение водорода в качестве топлива” *журнал АБС АВТО,* февраль 2018 г.

[4] A. Yu. Ramenskiy, S.A. Grigoriev, E.A. Ramenskaya, A.S. Grigoriev, “Technical regulation issues concerning fuel cell technologies in the Russian Federation, countries of the Eurasian Economic Union and CIS countries”, *International journal of hydrogen energy* 42 (33), 1-13 (2017).

Современное состояние исследований в области разработки несущих элементов для ТОТЭ планарной геометрии.

Ю.К. Непочатов[1] , О.Ю. Задорожная[1], Е.А. Агаркова[2], И.Н. Бурмистров[2], С.И. Бредихин[2]

[1]АО «НЭВЗ-Керамикс», 630049, Новосибирск, Красный пр-т, д.220
[2]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2

Current state of investigations in the field of support elements for planar SOFC

Yu.K. Nepochatov[1], O.Yu. Zadorozhnaya[1], E.A. Agarkova[2], I.N. Burmistrov[2], S.I. Bredikhin[2]

[1]NEVZ-Ceramics, JSC, 630049, Novosibirsk, Krasnyi pr., 220
[2]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2

e-mail: nuk3d@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.81

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – электрохимические генераторы энергии, напрямую преобразующие химическую энергию окисления топлива в электричество и тепловую энергию. Энергоустановки (ЭУ) на ТОТЭ планарной геометрии являются наиболее распространенными по суммарной установленной мощности среди энергоустановок на ТОТЭ всех видов. Для производства многослойных электродов ТОТЭ планарной конструкции хорошо зарекомендовал себя метод трафаретной печати, позволяющий создавать многослойные планарные структуры с помощью простой, дешевой и воспроизводимой технологии. Важной особенностью планарных конструкций является простота в организации газовых потоков, что играет решающую роль в минимизации размеров конструкции, позволяет улучшить эффективность использования топлива и сделать более равномерным распределение температуры и тока, что приводит к уменьшению механических напряжений и улучшает стабильность батарей ТОТЭ. В планарных ТОТЭ элементом обеспечивающим механическую прочность конструкции может выступать любой из слоев многослойного керамического мембранно-электродного блока (МЭБ) ТОТЭ (несущий анод, электролит или катод) или внешний дополнительный элемент (пористая металлическая или керамическая подложки).

При определении несущего элемента МЭБ необходимо учитывать не только преимущества и недостатки выбираемого типа конструкции, но и технологические возможности изготовления как самих несущих элементов, так и сопряженных с ними тонких керамических слоев. Так, переход от электролит-поддерживающих планарных конструкций к анод-поддерживающим ТОТЭ позволяет существенно уменьшить полное внутреннее сопротивления твердооксидных топливных элементов за счет снижения толщины анионного проводника со 150 мкм до 10–15 мкм, и как следствие в 2-4 раза увеличить удельные мощностные характеристики анод-поддерживающих ТОТЭ. В то же время переход на анод-поддерживающие конструкции ТОТЭ во многом сдерживается отсутствием дешевых и технологичных методов нанесения газоплотных тонких слоев анионного проводника. Дешевые и технологичные методы нанесения, отработанные в микроэлектронной промышленности (например, трафаретная печать, литье на движущуюся ленту и т.д.), не позволяют наносить тонкие (до 10 мкм) и

бездефектные газоплотные слои электролита на основе стабилизированного диоксида циркония. Следует также отметить, что в настоящее время в РФ отсутствует производство планарных многослойных несущих анодов, что является дополнительным препятствием для развития научно-исследовательских и технологических работ изготовления ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции и оптимизации их характеристик.

Технология, применяемая для получения поддерживающих элементов планарных ТОТЭ с требуемыми геометрическими, микроструктурными и электрофизическими характеристиками, должна также быть масштабируемой, производительной и доступной по цене. Всем предъявляемым требованиям удовлетворяет широко используемая для получения керамических пластин толщиной от 10 мкм до 1 мм технология литья на движущуюся ленту [1]. В данном методе используются многокомпонентные суспензии на основе керамических или метало-керамических порошков и органических добавок.

В представленной работе приводятся результаты, полученные при разработке технологии изготовления несущих элементов для планарных ТОТЭ электролит- и анод-поддерживающей конструкции размером 50x50 и 100x100 мм. Для улучшения механических характеристик была разработана и запатентована [2] трехслойная конструкция анионной мембраны, центральный слой которой состоял из наиболее проводящего среди твердых растворов оксида циркония состава 10Sc1YSZ (10 моль.% Sc_2O_3, 1 моль.% Y_2O_3, 89 моль.% ZrO_2). Внешние слои изготавливались из менее проводящего 6ScSZ (6 моль.% Sc_2O_3, 94 моль.% ZrO_2). Несущая пластина анода была приготовлена на основе композиционной смеси NiO/10Sc1CeSZ (10 моль.%. Sc_2O_3, 1 моль.% Ce_2O_3, 89 моль.% ZrO_2). Для создания требуемой пористости в состав суспензии вводили рисовый крахмал.

SEM-изображения поперечного сечения изготовленных элементов представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка, пластина поддерживающего электролита толщиной 140 мкм обладает высокой плотностью и имеет трехслойную структуру, обеспечивающую высокие механических характеристики. В свою очередь изготовленная пластина несущего анода имеет толщину 425 мкм и обладает сквозной магистральной пористостью необходимой для подвода реагентов в зону протекания реакции окисления топлива.

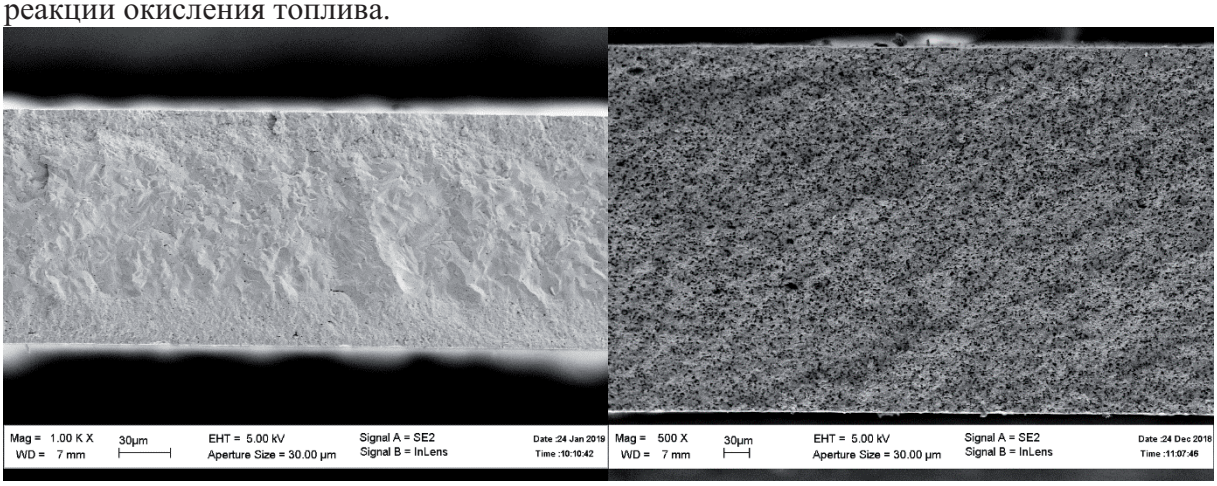


Рисунок 1 – СЭМ-изображения поперечного сечения поддерживающего электролита (слева), поддерживающего анода (справа)

Как отмечалось ранее, основным параметром для несущих элементов ТОТЭ являются прочностные характеристики. Механические свойства измерялись с помощью метода трехточечного изгиба. Для этого из пластин были изготовлены образцы размером 24x9 мм^2. В результате было показано, что за счет использования трехслойной структуры пластина электролита показала высокие прочностные

показатели: предельные значения нагрузки увеличились в два раза по сравнению с однослойной структурой, а значение предельного прогиба – в 3-4 раза [3]. Для анодных пластин существует корреляция между пористостью и предельными значениями нагрузки. В результате работы было получено, что оптимальными условиями изготовления пластин несущего анода являются: начальное содержание порообразователя 20 масс.%, температура спекания 1300°С. Полученные пластины обладают кажущейся плотностью в 70%, а среднее отношение предельной прочности к максимальному прогибу 739 МПа/мм.

Электропроводящие свойства пластин несущего электролита исследовались с помощью метода импедансной спектроскопии в температурном диапазоне 350-900°С. Для этого были приготовлены пластины размером 7х7 мм^2, на которые были нанесены платиновые электроды. Из анализа импедансных спектров с учетом геометрии образцов были получены значения удельного сопротивления изготовленных пластин. Полученные значения в координатах Аррениуса в сравнении с проводимостями монокристаллических образцов составов, использованных для изготовления внутреннего и внешних слоев мембраны, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка удельная проводимость изготовленной трехслойной мембраны твердого электролита незначительно уступает проводимости состава 10Sc1YSZ и достигает 0,09 См/см при температуре 850°С.

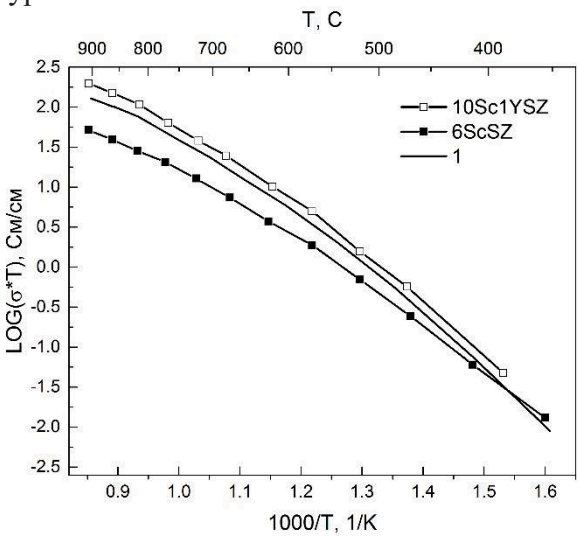


Рисунок 2 – температурная зависимость удельной проводимости трехслойной пластины несущего электролита (1) в сравнении удельными проводимостями кристаллических образцов составов 10Sc1YSZ и 6ScSZ.

Полученные в данной работе несущие элементы для планарных ТОТЭ полностью удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям.

Литература

[1] P.Timakul, S.Jinawath, P.Aungkavattan, «Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting», *Ceramics International*, Vol. 34, Issue 4, 867-871 (2008)

[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] Е.А.Агаркова, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, О.Ю.Задорожная, Ю.К.Непочатов, С.И.Бредихин, “Транспортные свойства и микроструктура керамических мембран производства АО «НЭВЗ-Керамикс»”, «*Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Материалы Пятой Всероссийской конференции с международным участием,* с. 187-189, (2018).

Анализ структуры внутреннего сопротивления твердооксидного топливного элемента как способ направленного повышения эффективности его работы

Д.В.Яловенко, Е.А.Агаркова, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин

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

Analysis of SOFC internal resistance structure as a method of direct increase of operation effectiveness

D.V.Yalovenko, E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, S.I.Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2

e-mail: demon_ii@mail.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.68

Из множества подходов к реализации твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в настоящее время наибольшее распространение получили ТОТЭ планарной конструкции. Одним из основных преимуществ плоской геометрии единичного мембранно-электродного блока (МЭБ) является простота реализации электродов со сложной многослойной структурой. Переход к многослойным электродам позволяет проводить тонкую оптимизацию электрохимических, газодиффузионных и термомеханических свойств электродов, внося изменения в структуру и состав электродных слоев. Исследование структуры внутреннего сопротивления МЭБ и влияния на нее условий измерения позволяет выявить процессы, лимитирующие эффективность работы ТОТЭ, и определить направления дальнейшей оптимизации.

Внутреннее сопротивление МЭБ можно условно разделить на две составляющих: омическое, вызванное потерями на транспорт ионного и электронного токов, и поляризационное, связанное с протеканием реакций смены типа носителя заряда на электродах ТОТЭ. Большую часть омических потерь единичного электролит-поддерживающего ТОТЭ составляет сопротивление несущей мембраны твердого электролита. Нижнее предельное значение этого сопротивления определяется удельной проводимостью используемого материала и геометрией образца.

Помимо применения новых более проводящих материалов существует еще один способ снизить сопротивление электролита – уменьшение его толщины. Стоит заметить, что в данной конструкции мембрана также выполняет функцию несущего элемента, и механические характеристики мембраны при снижении толщины должны быть достаточными для проведения процесса формирования электродов и работы ТОТЭ. Ранее в ИФТТ РАН совместно с АО «НЭВЗ-Керамикс» была разработана мембрана несущего электролита трехслойной конструкции толщиной 150 мкм и улучшенными механическими характеристиками [1]. Стоит отметить, что превышение измеренных значений омического сопротивление над расчетными может быть связано с потерями на транспорт тока в плоскости электрода или через внутренние интерфейсы ТОТЭ. Для снижения омических потерь в таком случае необходимо улучшать электропроводные свойства слоев и межфазных границ электродов. Поляризационная часть внутреннего сопротивления МЭБ имеет более сложную структуру и зависит от каталитических и диффузионных характеристик электродов.

Темой данной работы является направленная оптимизация конструкции МЭБ ТОТЭ, основанная на результатах анализа внутренней структуры сопротивления элемента. Для

изучения структуры внутреннего сопротивления МЭБ был использован метод импедансной спектроскопии (рисунок 1). При анализе годографов импедансных спектров выделялись три основные вклада во внутреннее сопротивление МЭБ, а именно: 1) высокочастотный – омические потери в мембране и электродах ТОТЭ; 2) среднечастотный – ассоциируемый с каталитическими процессами, протекающими в электродах; 3) низкочастотный – диффузионные (в твердой и газовой фазах) процессы в электродах. На основе анализа влияния процедуры приготовления и условий измерения импедансных спектров на соотношение вкладов в полное внутреннее сопротивление проводилась дальнейшая оптимизация конструкции МЭБ ТОТЭ.

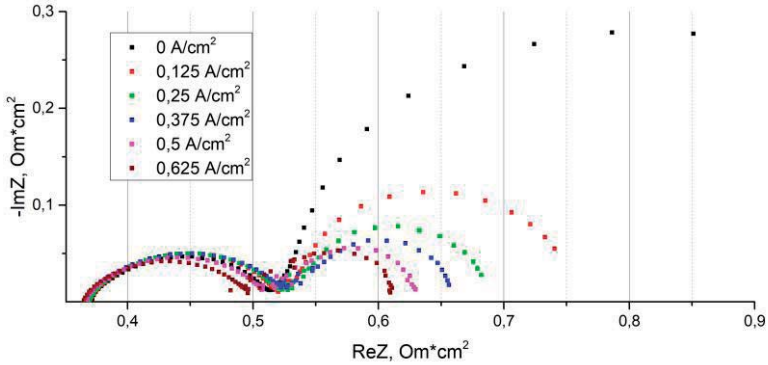


Рисунок 1 - Годографы импедансных спектров ТОТЭ, полученные при различных значениях токовой нагрузки.

Исследования проводились на образцах ТОТЭ размером 50x50 мм с многослойными электродами, изготовленными с помощью метода трафаретной печати при помощи установки EKRA E2 (EKRA Automatisierungssysteme GmbH, Германия) с последующим спеканием полной электродной системы в едином цикле высокотемпературной обработки при различных максимальных температурах отжига (1250°C, 1300°C, 1350°C). Измерения вольт-амперных характеристик и импедансных спектров (в частотном диапазоне 0.1 Гц – 300 кГц) проводились с помощью потенциостата Reference 3000 с приставкой Reference 30K Booster (Gamry, США). Исследования проводились при рабочей температуре 850°C и различных составах окислительной (O_2/N_2) и топливной (H_2/N_2) атмосфер.

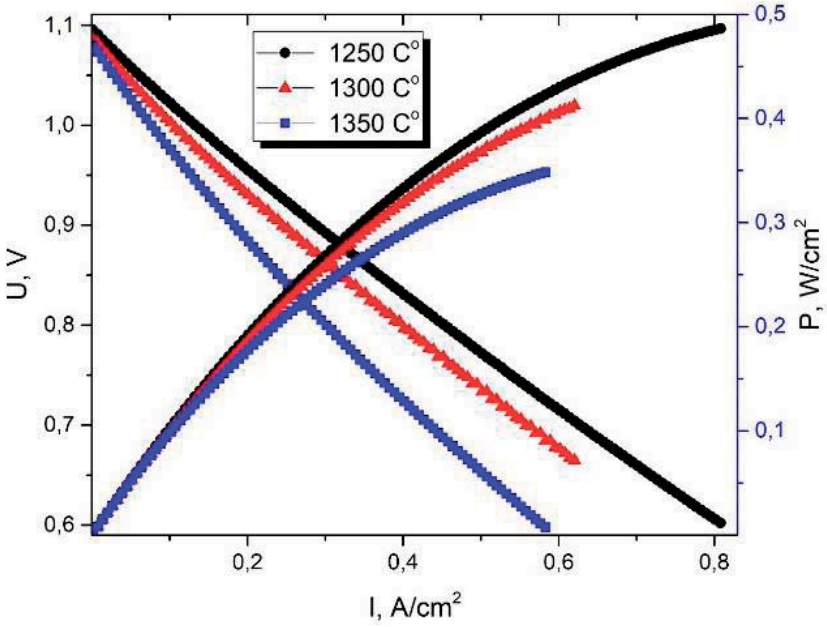


Рисунок 2 – Вольт-амперные характеристики образцов ТОТЭ с максимальной температурой отжига 1250°C (черная), 1300°C (красная) и 1350°C (синяя).

Для иллюстрации влияния процедуры приготовления на рисунке 2 приводятся вольт-амперные характеристики образцов ТОТЭ с одинаковой структурой электродов, но различной максимальной температурой отжига (1250°С, 1300°С и 1350°С). Из рисунка видно, что МЭБ, сформированный при 1250°С, имеет лучшие характеристики по сравнению с образцами, изготовленными при 1300 и 1350°С.

Анализ импедансных спектров (рисунок 3), в свою очередь, показал, что снижение температуры формирования электродной системы до 1250°С приводит к существенному улучшению каталитических характеристик и одновременному росту омических потерь. При этом вклады, связанные с протеканием реакции и переносом электрического тока, уменьшались при обогащении окислительной и обеднении топливной смесей, соответственно. Был сделан вывод, что снижение температуры формирования электродов до 1250°С позволяет увеличить плотность трехфазной границы в катодном электроде ТОТЭ, что положительно сказывается на каталитической активности, при этом снижается связность по электрон-проводящему кластеру композитного анода, что вызывает рост омических потерь и, потенциально, приводит к быстрой деградации электрохимических характеристик МЭБ. Таким образом, оптимальная температура формирования совместного спекания электродов исследуемого типа лежит в области 1300°С.

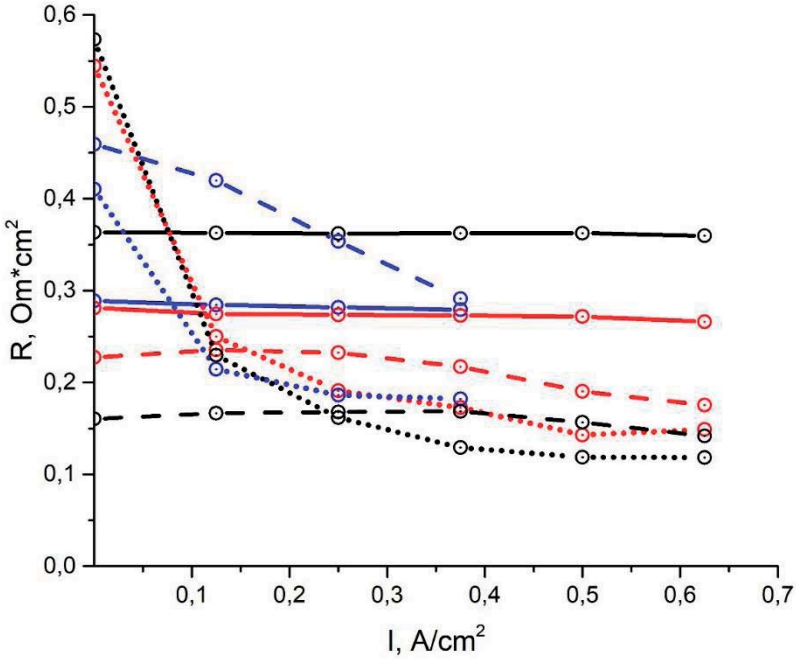


Рисунок 3 – Изменение высокочастотного (сплошные), среднечастотного (пунктирные) и низкочастотного (точечные кривые) вкладов для образцов ТОТЭ с максимальной температурой отжига 1250°С (черная), 1300°С (красная) и 1350°С (синяя).

Совокупность проведенных исследований позволила разработать технологию создания МЭБ ТОТЭ планарной геометрии со стабильными электрохимическими характеристиками, составляющими более 0.4 Вт/см^2 при напряжении 0.7В.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] Е.А. Агаркова, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, О.Ю. Задорожная, Д.В. Яловенко, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин, “Трехслойные мембраны анионного проводника производства АО "НЭВЗ-Керамикс" для планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение”, *Электрохимия*, на рецензии (2019)

Формирование единичных трубчатых ТОТЭ с пленочным электролитом на основе стабилизированного оксида циркония

Е.С. Тропин[1,2], А.В. Иванов[1,2], М.С. Плеханов[1,2], А.Ю. Строева[1,2], Д.М. Макарова[1,2], Д.А. Осинкин[1,2], А.С. Фарленков[1,2], Слюсарь И.В.[3], А.Е. Досовицкий[3], А.В. Кузьмин[1,2], М.В.Ананьев[1,2]

[1]ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20
[2] УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19
[3] ЗАО «НеоХим», 117647, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.115, к.2

Fabrication of single tubular SOFC with film electrolyte based on stabilized zirconia

E.S. Tropin[1,2], A.V. Ivanov[1,2], M.S. Plekhanov[1,2], A.Yu. Stroeva[1,2], D.M. Makarova[1,2], D.A. Osinkin[1,2], A.S. Farlenkov[1,2], I.V. Slusar [3], A.E. Dosovitskiy[3], A.V. Kuzmin[1,2], M.V. Ananyev[1,2]

[1] Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Ekaterinburg, Academicheskaya st., 20
[2]Ural federal university, 620002, Ekaterinburg, Mira st., 19
[3] CJSC "NeoChem", 117647, Moskow, Profsoyuznaya st., 115-2

e-mail: m.ananyev@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.94

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это электрохимические устройства, осуществляющие прямое преобразование химической энергии газообразного топлива в электрическую и обладающие существенными преимуществами перед традиционными источниками электроэнергии: высокий к.п.д., пониженные, по сравнению с другими типами ТЭ, требования к составу топлива, экологичность, автономность и др. При всем многообразии конструкций существует два основных подхода к организации топливных ячеек: планарный и трубчатый. В первом случае ячейки ТОТЭ представляют собой припеченные или прижатые друг к другу плоскопараллельные пластины электродов и электролита, во втором – трубки, разделяющие газовое пространство на внутреннее и внешнее. Конструкция трубчатого ТОТЭ является более сложной для изготовления, но обладает большей механической прочностью, устойчивостью к термоциклированию и простой схемой подачи газов [1,2]. Основным недостатком ТОТЭ являются высокие рабочие температуры. Одним из путей их снижения является использование несущего электрода в качестве подложки для тонкой пленки электролита, что приводит к существенному уменьшению сопротивления и, как следствие, возможности снижения рабочих температур [3].

В рамках данной работы решалась проблема формирования трубчатого ТОТЭ на несущем композитном аноде Ni-YSZ с тонкопленочным электролитом. В качестве материала электролита был выбран твердый раствор состава ZrO_2 + 10 мол.% Sc_2O_3 + 1 мол.% Y_2O_3 (далее SSZ), который обладает высокой электропроводностью и стабильностью свойств при долговременной эксплуатации [4]. Порошки твердого электролита соответствующего состава, синтезированные методом соосаждения гидроксидов, изготовлены ЗАО «НеоХим» (г. Москва)

Несущие анодные трубки изготавливали методом горячего шликерного литья под давлением (ГШЛ) на установке производства ЗАО «Экон» (г. Обнинск, Россия). На качество получаемых композитных функциональных материалов оказывает влияние реологические свойства шликерной массы: вязкость, текучесть, седиментационная устойчивость и гранулометрический состав [5]. Для получения шликера исходные порошки различного гранулометрического состава смешивали с термопластичной связкой, варьируя их соотношения. Оптимальное количество связки, фракционный состав порошков и температуру спекания подбирали, ориентируясь по прочности отливок при литье, а также по усадке и пористости получаемых после спекания несущих анодных основ (Рис. 1).

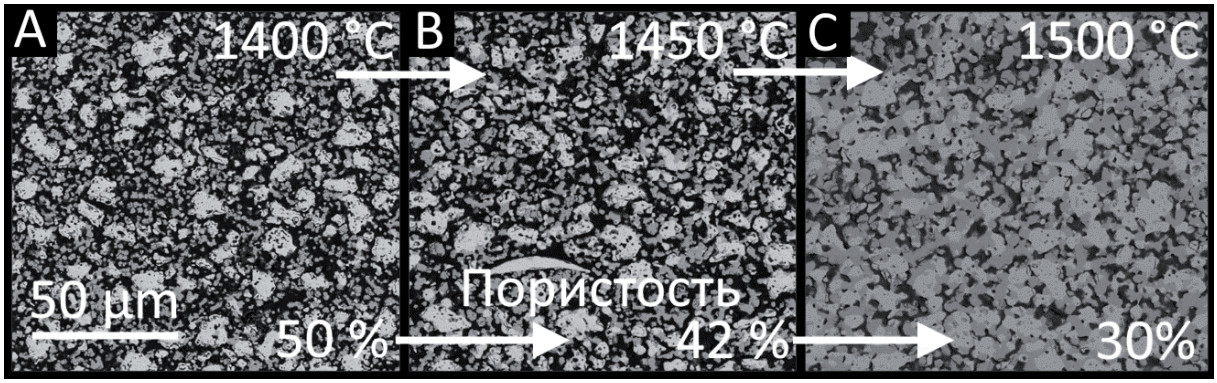


Рис. 1. Микроструктура окисленного пористого композитного анода, спеченного при различных температурах

Для улучшения электрохимических характеристик ТОТЭ на пористый несущий анод наносят более плотный функциональный слой, на который впоследствии наносится пленка электролита [6]. Одним из наиболее перспективных способов формирования тонких функциональных слоев является метод окунания (dip-coating). Преимуществами данного метода является простота и возможность получения многослойной конструкции ТОТЭ за один цикл. На характеристики топливного элемента оказывает влияние не только реологические свойства суспензий, но и процесс совместного спекания функциональных слоев ячейки. Для получения суспензий исходные порошки смешивали с различными полимерами, диспергентами и растворителями. Оптимальный химический и гранулометрический состав порошков, соотношение органических компонентов подбирали, ориентируясь на толщину и микроструктуру получаемых функциональных слоев, их электрохимические характеристики.

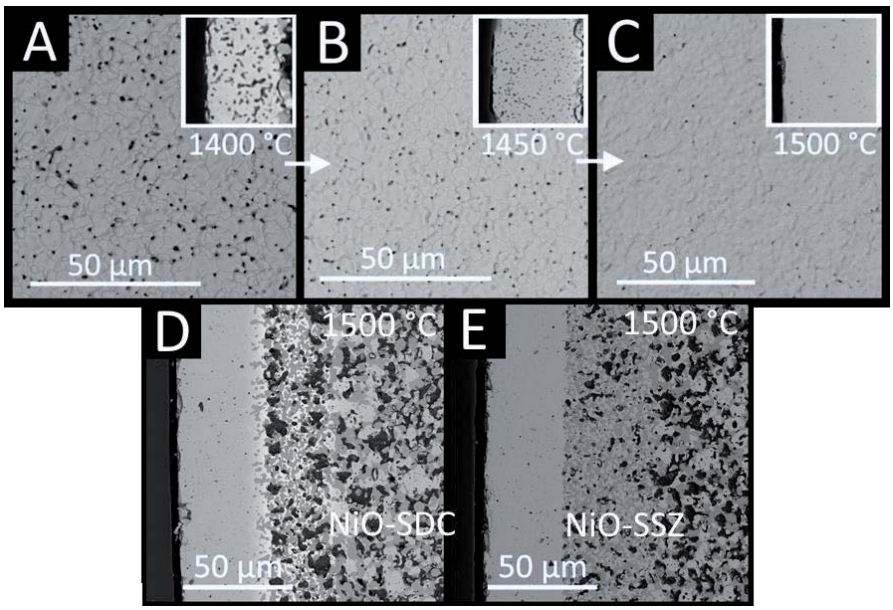


Рис. 2. Поверхность пленочного электролита (A-C) и поперечный шлиф ячейки с функциональным слоем NiO-SDC (D) и NiO-SSZ (E)

Отработана методика нанесения функциональных слоев анода различного состава и пленочного электролита SSZ, определены оптимальные режимы и параметры совместного спекания функциональных слоев единичного ТОТЭ (Рис. 2). Электропроводность пленочного электролита и электрохимические характеристики ячеек изучали на полуэлементах с платиновым противоэлектродом при помощи метода электрохимического импеданса. Величина удельной электропроводности пленочного электролита хорошо коррелирует с данными, полученными на керамических образцах.

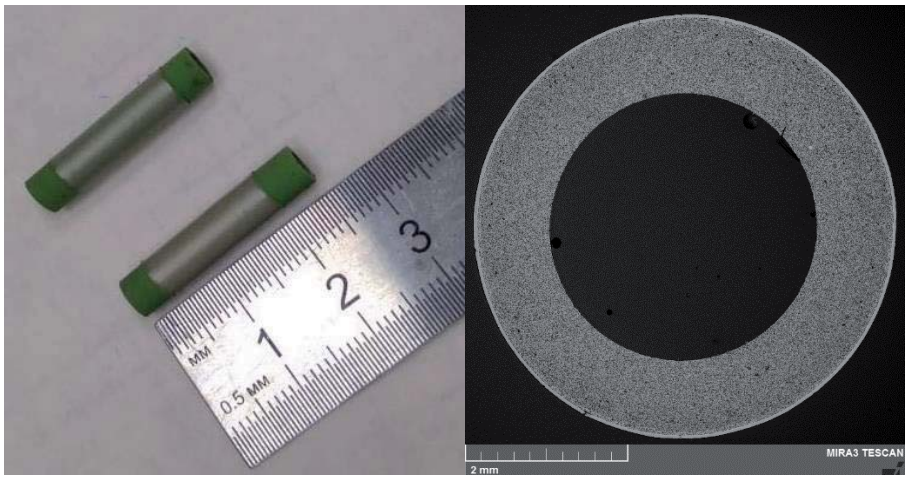


Рис. 3. Внешний вид и поперечное сечение единичных ТОТЭ с несущим анодом и пленочным SSZ электролитом

Исследования выполнены в рамках работ по проекту «Комплексная платформа энергоснабжения «Топаз». Компактный электрохимический генератор на органическом топливе с высокой удельной энергоемкостью», а также при частичной поддержке РФФИ (проект 17-08-01227). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

[1] Cheng-Xin Li, Liang-Liang Yun, Yang Zhang, Chang-Jiu Li, Lie-Jin Guo «Performance of a Ni/Al_2O_3 cermet-supported tubular solid oxide fuel cell operating with biomass-based

syngas through supercritical water», *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (17), pp. 13001-13006 (2012).
[2] Y.M. Barzi, M. Ghassemi, M.H. Hamedi. Numerical analysis of start-up operation of a tubular solid oxide fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (4), pp. 2015-2025 (2009).
[3] Sungmee Cho, YoungNam Kim, Jung-Hyun Kim, Arumugam, Manthiram, Haiyan Wang «High power density thin film SOFCs with YSZ/GDC bilayer electrolyte», *Electrochimica Acta*, 56 (16), pp. 5472-5477 (2011).
[4] Nguyen Minh, Junichiro Mizusaki and Subhash C. Singhal «Advances in solid oxide fuel cells: review of progress through three decades of the international symposia on solid oxide fuel cells», *ECS Transactions*, 78 (1), pp. 63-73 (2017).
[5] Б.Л. Красный, В.А. Черников. «Исследование технологии горячего литья для формирования высокопористой проницаемой тонкостенной керамики», *Новые огнеупоры*, № 10, с. 36-38 (2015).
[6] Toshiaki Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Koichi Hamamoto *et al*. «Effect of nanostructured anode functional layer thickness on the solid-oxide fuel cell performance in the intermediate temperature», *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (34), pp. 19731-19736 (2014).

Получение планарных нанокристаллических твёрдых электролитов на основе диоксида церия методом микроплоттерной печати

Т.Л. Симоненко[1], Н.П. Симоненко[1], И.С. Власов[2], Е.П. Симоненко[1], О.В. Глумов[3], Н.А. Мельникова[3], И.В. Мурин[3], И.А. Волков[2], В.Г. Севастьянов[1], Н.Т. Кузнецов[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*
[2]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9*
[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная 7-9*

Obtaining of planar nanocrystalline solid electrolytes based on cerium dioxide utilizing microplotter printing technique

T.L. Simonenko[1], N.P. Simonenko[1], I.S. Vlasov[2], E.P. Simonenko[1], O.V. Glumov[3], N.A. Mel'nikova[3], I. V. Murin[3], I.A. Volkov[2], V.G. Sevastyanov[1], N.T. Kuznetsov[1]

[1]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 119991, Moscow, Leninsky prospect, 31*
[2]*Moscow Institute of Physics and Technology (State University), 141701, Moscow oblast, Dolgoprudny, Institutsky per., 9*
[3]*St. Petersburg State University, 199034, St. Petersburg, Universitetskaya nab., 7/9*

e-mail: egorova.offver@gmail.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.82

На сегодняшний день истощение ископаемых энергетических ресурсов и ухудшение экологической обстановки в целом обуславливает возрастающую необходимость разработки и внедрения новых эффективных и экологически безопасных (чистых) технологий получения электроэнергии. В связи с этим развитие водородной энергетики и разработка современных топливных элементов является одним из ключевых направлений исследований в рамках общемировых стратегий перехода к экономике с низким уровнем выбросов углерода. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) привлекают наибольшее внимание среди таких электрохимических генераторов энергии благодаря отсутствию необходимости использования дорогостоящих катализаторов (благородных металлов), толерантности к топливу (могут использовать различные виды – от водородного или бензино-водородного композиционного топлива до природного газа и биотоплива), а также высокой энергоэффективности (КПД от 50 до более чем 80% при использовании в комбинированных теплоэнергетических системах или объединении с газовыми турбинами).

Использование твёрдых электролитов на основе диоксида церия позволяет снизить рабочие температуры топливной ячейки при сохранении необходимой величины электропроводности электролита и тем самым существенно расширить возможный круг используемых конструкционных материалов, повысить срок службы, а также эксплуатационную надежность получаемых устройств [1-3]. Другой перспективной тенденцией при разработке современных ТОТЭ является переход от традиционной конструкции (3D мембранно-электродный блок) к топливным элементам следующего поколения с планарной геометрией рабочей ячейки [4]. Данный подход позволяет

достигать высокой плотности упаковки элементов и, следовательно, более высокого соотношения рабочей поверхности к объему. Кроме того, такое исполнение топливного элемента даёт возможность повышения плотности мощности (за счет снижения внутреннего сопротивления топливной ячейки) и миниатюризации среднетемпературных ТОТЭ, а также позволяет решить проблему материалоемкости, что в итоге приводит к снижению стоимости самого устройства, а, значит, и к удешевлению вырабатываемой им электроэнергии.

В последнее время все большую популярность при создании планарных наноматериалов набирают печатные технологии, которые позволяют повысить разрешение в латеральной плоскости, а также улучшить воспроизводимость при автоматизированном получении 2D-наноструктур необходимой, в том числе сложной геометрии.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез нанокристаллических оксидов в системе $(CeO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (0,10; 0,15; 0,20) методом программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов и получение на их основе функциональных чернил для микроплоттерной печати планарных твёрдых электролитов указанного состава, а также изучение микроструктурных и электрофизических характеристик формируемых планарных структур.

Синтез указанных оксидов осуществлялся с использованием автоматического высокоточного потенциометрического титратора АТП-02 путём дозированной подачи водного раствора гидрата аммиака с заданной скоростью к раствору солей $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, смешанных в заданном стехиометрическом соотношении, при перемешивании до достижения необходимого значения pH (10,1-10,3). Далее частицы дисперсной фазы отделялись от дисперсионной среды путём центрифугирования, промывались дистиллированной водой и подвергались сушке при температуре 100°С (3ч). Их термическое поведение было изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале температур 20-1000ºС (скорость нагрева 10º/мин), на основании результатов которого, был выбран режим их дальнейшей термообработки (600ºС, 1ч).

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что порошки, полученные после термообработки при 600ºС, являлись однофазными и характеризовались кубической кристаллической структурой типа флюорита со средним размером ОКР 7-10 нм. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), полученные оксидные нанопорошки характеризуются наличием агломератов, состоящих из наночастиц, средний размер которых уменьшается (с 13 до 10 нм) при увеличении содержания Y_2O_3 с 10 до 20%, что согласуется с данными РФА. На следующем этапе на основе исследуемых оксидных порошков были получены функциональные чернила, реологические свойства которых были оптимизированы для формирования планарных структур в системе CeO_2-Y_2O_3 с помощью микроплоттерной печати высокого разрешения (микроплоттер Sonoplot GIX Microplotter II) на поверхности специализированных $Pt/Al_2O_3/Pt$-датчиков для изучения электрофизических свойств. Установлена зависимость фазового состава, микроструктуры и электрофизических свойств (величина электропроводности, энергия активации) полученных планарных электролитов от количества допанта и условий синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20248).

Литература

[1] T.L. Simonenko, Marina V. Kalinina, Nikolay P. Simonenko, Elizaveta P. Simonenko, Oleg V. Glumov, Natalia A. Mel'nikova, Igor V. Murin, Oleg O. Shichalin, Evgeniy K. Papynov, Olga A. Shilova "Spark plasma sintering of nanopowders in the CeO_2-Y_2O_3 system

as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes" *Ceram. Int.*, vol.44, N16, 19879-19884 (2018).

[2] T. L. Egorova, M.V. Kalinina, E.P. Simonenko, N. P. Simonenko, G. P. Kopitsa, O. V. Glumov, N. A. Mel'nikova, I. V. Murin, L. Almásy, O. A. Shilova "Study of the Effect of Methods for Liquid-Phase Synthesis of Nanopowders on the Structure and Physicochemical Properties of Ceramics in the CeO_2–Y_2O_3 System" *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol.62, N10, 1275–1285 (2017).

[3] T.L. Simonenko, M. V. Kalinina, N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, T. V. Khamova, and O. A. Shilova "Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a CeO_2–Gd_2O_3 System" *Glass Phys. Chem.*, vol.44, N4, 314-321 (2018).

[4] T. L. Egorova, M. V. Kalinina, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, O. A. Shilova, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov "Liquid-Phase Synthesis and Physicochemical Properties of Xerogels, Nanopowders and Thin Films of the CeO_2–Y_2O_3 System" *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol.61, N9, 1061–1069 (2016).

Энергетические установки с высокотемпературными топливными элементами – пути повышения эффективности.

А.М.Кашин, А.Э.Голодницкий

АО «Группа компаний ИнЭнерджи». 115201, Москва, 2-й Котляковский пер., д. 18

A.M.Kashin, A.E.Golodnitskiy

High Temperature Fuel Cell Based Power Systems. Options to Increase Efficiency.

JSC «lnEnergy group». 115201, Moscow, 2-d Kotlyakovskiy per., 18

e-mail: a.golodnitsky@inenergy.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.36

Главными конкурентным преимуществом энергетических установок (ЭУ) с топливными элементами (ТЭ) является их высокая эффективность, надежность и экологическая чистота. Среди известных типов ТЭ быстро завоевывают рынок высокотемпературные твердооксидные ТЭ (ТОТЭ) с керамическими мембранно-электродными блоками (МЭБ). Эффективность преобразования химической энергии топлива в электрическую в единичном высокотемпературном ТЭ достигает 80 %, в то время как КПД присутствующих на рынке ЭУ с ТЭ находится в пределах 30 – 60 %. В работе рассмотрены некоторые схемные и конструктивные аспекты реализации в ЭУ высокого энергетического потенциала единичного ТЭ. [1]

Рассмотрим факторы, влияющие на эффективность ЭУ. КПД энергоустановки можно представить в следующем виде:

$$\eta_{эу} = \eta_{тэ} * К_{рт} * К_{ут} * К_{ит} * К_{пэм}$$

где:

$\eta_{эу} = W_э^п/Q^0_{нтс}$ - коэффициент полезного действия энергоустановки, показывающий какая часть химической энергии исходного топлива преобразована в электрическую;

$\eta_{тэ} = W_э^0/Q_{тэ}^{пр}$ - коэффициент полезного действия батареи ТЭ – характеризующий эффективность преобразования энергии в самом ТЭ;

$К_{рт} = Q_{тэ}^0/Q^0_{нтс}$ - коэффициент риформирования топлива – показывает соотношение теплотворных способностей полученного в топливном процессоре (ТП) пригодного для реакции в ТЭ топлива к исходному;

$К_{ут} = Q_{тэ}^{пр}/Q_{тэ}^0$ - коэффициент утилизации топлива – показывает, какая часть риформированного для реакции в ТЭ топлива фактически вступила в реакцию;

$К_{ит} = Q_{тэ}^0/Q^0_{нтс}$ - коэффициент использования тепла – характеризует эффективность использования энергии исходного топлива, показывает, какая доля потенциально возможной к получению из исходного топлива тепловой энергии выдается потребителю в виде электрической и тепловой энергии;

$К_{пэм} = W_э^п/W_э^0$ - коэффициент полезной электрической мощности – характеризует расход электрической энергии на собственные нужды ЭУ;

$W_э^п$ - полезная электрическая мощность ЭУ – мощность, выдаваемая потребителю;

$W_э^0$ - электрическая мощность на клеммах батареи ТЭ;

$Q^0_{нтс}$ - тепловая энергия исходного топлива (по НТС);

$Q_{тэ}^0$ - тепловая энергия риформированного топлива;

$Q_{тэ}^{пр}$ - тепловая энергия прореагировавшего в ТЭ топлива.

Повышение КПД МЭБ $\eta_{тэ}$.

2 основных направления повышения эффективности ТЭ – разработка более эффективных материалов и конструкции МЭА.

В классификации по механизму проводимости наиболее распространенные ТОТЭ с анионпроводящей мембраной, но довольно успешно проводятся разработки протонкерамических ТЭ, обладающих следующими преимуществами:

- более высокая ионная проводимость электролита
- меньшие рабочие температуры
- прямая подача газообразных и жидких углеводородных топлив на ТЭ, что существенно упрощает конструкцию ЭХГ и САУ, повышает надежность.
- реакция, а, следовательно, тепловыделение, на катоде – отвод тепла непосредственно из зоны реакции
- анодные газы сухие – более эффективная использование в комбинированных циклах.

При выборе несущей основы МЭБ надо исходить из того, что сопротивление движению ионов в электролите напрямую зависит от толщины электролита. Технологически более простая электролит-поддерживающая схема ограничивает удельные энергетические характеристики МЭБ, вызывает необходимость работы при высоких температурах с сопутствующими ограничениями в выборе конструкционных материалов и снижением надежности. Переход к анод-поддерживающих МЭБ и к МЭБ на пористой несущей основе позволяет сделать электролит в десятки раз более тонким [1].

Повышение коэффициента риформирования топлива $К_{рт}$.

Значительную роль в общей эффективности использования исходного углеводородного топлива играет эффективность его преобразования в пригодные для химического процесса в ТЭ реагенты – водород и оксид углерода. Используются 2 основных процесса – экзотермический парциального окисления $C_nH_{2m}+0{,}5nO_2=nCO+mH_2$ $(Q > 0)$ и энедотермический паровой конверсии $C_nH_{2m}+2nH_2O=nCO_2+(2n+m)H_2$, или же комбинация этих процессов – автотермический риформинг.

При паровой конверсии в продукте риформинга содержание водорода более, чем в 2 раза выше, чем при парциальном окислении – до 76% об., при этом не возникает нежелательного явления сажеобразования, однако реакция, требует подвода воды и тепла. Но в ЭХГ с ТОТЭ эти недостатки могут быть преодолены или нивелированы за счет использования внутрицикловой воды – основного продукта реакции на ТЭ, и утилизации тепла уходящих газов и дожигания непрореагировавшего топлива [2].

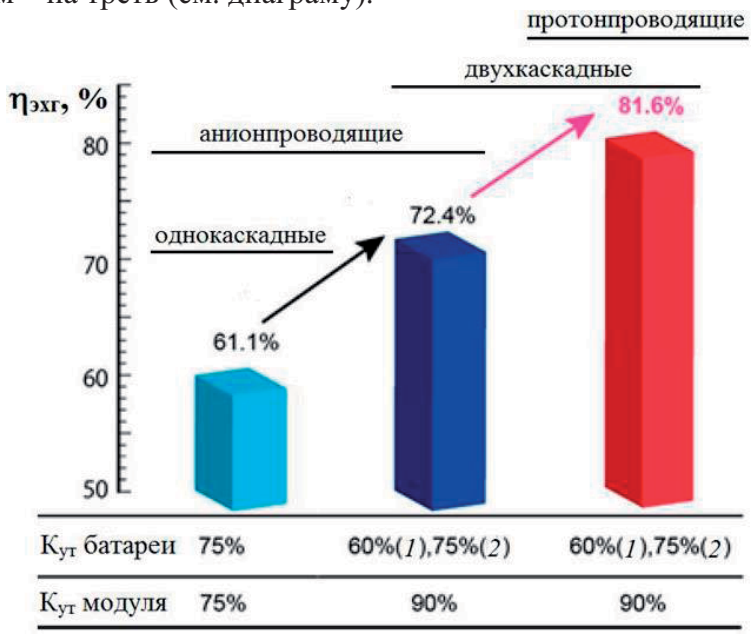
Повышение коэффициента утилизации топлива $К_{ут}$.

При снижении концентрации топлива на аноде реакция замедляется, поэтому попытки использовать все подаваемое к ТЭ топливо приводит к падению вырабатываемой мощности и КПД. Резкое снижение наблюдается уже начиная с $К_{ут} > 65 – 70\%$, именно на такие значения и настраиваются ЭХГ – т.е. около трети полученного в ТП топлива не участвует в электрохимической реакции получения электричества. Конечно, имеются возможности использования непрореагировавшего топлива в тепловом цикле ЭХГ, а также подмешивания его к свежему топливу на входе в батарею ТЭ – так называемая анодная рециркуляция, но в прямом виде это не дает значимого повышения эффективности. Существенный эффект от рециркуляции анодных газов может быть достигнут при использовании предложенной в [3] схемы сепарации анодных газов, где из анодных газов, прошедших через реактор паровой конверсии CO и сепаратор с Кнудсеновской мембраной, выделяется водород, подмешиваемый к исходному топливу.

В [4] предложена и промоделирована схема каскадирования батарей ТЭ, при которой топливо последовательно проходит через 2 или более батареи с последовательно сокращающимися активными поверхностями МЭБ. При такой схеме существенно сни-

жается содержание непрореагировавшего топлива в уходящих газах, а внутри цикла увлажненный анодный газ обогащается водородом благодаря паровой конверсии CO.

Математическое моделирование возможности повышения эффективности модуля из 2 батарей ТОТЭ при правильно подобранных для них соотношениях $К_{ут}$, пропорциональных площадям их активных поверхностей, за счет каскадирования по потоку топлива и перехода от анионпроводящих электролитов к протонпроводящим показало, что каскадирование протонпроводящих ТОТЭ при $К_{ут1}$ =60% и $К_{ут2}$ =75% обеспечивает общий $К_{ут}$ = 90% и дает прирост КПД почти в 20%, а переход при этом к протонпроводящим мембранам – на треть (см. диаграму).



Повышение коэффициента использования тепла $К_{ит}$.

Простейшим способом является когенерационный цикл, в котором тепло уходящих газов ЭХГ утилизируется для нужд теплофикации. Более сложными являются гибридные циклы, в которых тепло уходящих газов ЭХГ преобразуется в электрическую энергию в электромеханических преобразователях – паросиловых, газотурбинных или парогазовых установках. Однако стоит отметить, что с повышением КПД ЭХГ с ТЭ такие гибридные установки станут экономически нецелесообразным.

Литература

[1] С. И. Бредихин, А.Э.Голодницкий, О. А. Дрожжин, С. Я. Истомин, В. П. Ковалевский, С. П. Филиппов «Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки». Монография. НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», М., 2017 г.

[2] В.Д.Мещеряков, В.А.Кириллов, В.А.Собянин , «Термодинамический анализ схемы энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов с внешней конверсией природного газа», *Теоретические основы химической технологии*, т. 39, №6, с 1-8 (2005).

[3] С.И Сомов «Электрохимические генераторы на твердооксидных топливных элементах с высоким коэффициентом использования топлива». Труды Пятой Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе, 2018, Суздаль. P.92-94

[4] Yoshio Matsuzaki, Yuya Tachikawa, Takaaki Somekawa, Toru Hatae, Hiroshige Matsumoto,Shunsuke Taniguchi, and Kazunari Sasaki «Effect of proton-conduction in electrolyte on electric efficiency of multi-stage solid oxide fuel cells». *Sci. Rep.* **5**, 12640; doi: 10.1038/srep12640 (2015).

Компетенции научно-производственного предприятия «ЭКОН» в сфере разработки и производства функциональной керамики, а также приборов и оборудования на ее основе

Чернов Е.И., Чернов М.Е.

Научно-производственное предприятие АО «ЭКОН», 249037, Калужская область, г. Обнинск, ул. Лесная, 9. Тел.:+7 (484) 396-6266

Opportunities of JSC «ECON» in the development and production of functional ceramics, devices and equipment based on them

JSC EKON, 249037, Kaluga Reg., Obninsk, st. Forest, 9

e-mail:econ@econobninsk.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.86

Уникальные свойства твердоэлектролитной керамики, такие как: селективность к различным газам, технологичность, а также достаточно хорошо исследованные теплофизические, электрохимические, термомеханические и другие свойства, позволяют создавать на ее основе разнообразные приборы. Это высокотемпературные беспробоотборные газоанализаторы, электролизёры, батареи высокотемпературных электрохимических устройств различной конструкции, перспективные энергоустановки на базе топливных элементов. Такие приборы и установки широко применяются в энергетике, автомобильной технике, металлургии, стекольной и керамической промышленности, - то есть тех отраслях, которые являются основными потребителями углеводородного топлива и главными источниками техногенного загрязнения окружающей среды.

В докладе представлены основные разработки НПП «ЭКОН», успешно внедренные в производство и использующие твердоэлектролитные сенсоры, уникальные установки для литья функциональной керамики, а также предварительные результаты ряда перспективных исследований.

Стационарный твердоэлектролитный газоанализатор ЭКОН для непрерывного дистанционного беспробоотборного измерения кислорода в газовых средах технологических установок работающих на различных видах углеводородного топлива в температурном интервале от 25 до 800 ºС предназначен для использования в качестве самостоятельного прибора контроля, или в составе автоматизированных систем управления процессами горения. Не имеющий аналогов в России высокотемпературный стационарный газоанализатор ЭКОН-ВТ для беспробоотборного измерения уровня кислорода в стекловаренных печах, печах обжига керамики, мусоросжигающих и в других установках с температурой газовой среды до 1400 ºС.

Стационарный газоанализатор кислорода ЭКОН

Стационарный высокотемпературный газоанализатор кислорода ЭКОН-ВТ

Высокотемпературный влагомер ЭКОН-В - прибор контроля уровня кислорода и водяного пара в воздухе при сушке древесины и изготовлении целлюлозы в интервале температур от 25 до 760 ºС.

На завершающей стадии лабораторных испытаний находится газоанализатор одновременного контроля O_2 и CO в отходящих газах котлоагрегатов.

Приборы сертифицированы в России, Казахстане и Белоруссии, серийно производятся и широко используются в территориально-энергетических комплексах Российской Федерации, а также длительное время поставляются в Казахстан, Украину, Беларусь, Эстонию, Вьетнам, Бангладеш и в другие страны. Применение газоанализаторов ЭКОН позволяет уменьшить экологически вредные выбросы в атмосферу примерно на 30 – 40%, снизить потребление органического топлива примерно на 2 – 4%, а также увеличить ресурс эксплуатации топливосжигающего оборудования.

Одним из основных направлений деятельности НПП «ЭКОН» является разработка технологических процессов изготовления порошковых материалов с необходимыми технологическими свойствами для дальнейшего изготовления из них изделий различных форм и последующей их термической обработки. Предприятие производит широкий ассортимент керамических изделий, как для собственных нужд, так и по чертежам заказчиков. Специалистами освоены и используются следующие методы формовки: литье шликера на движущуюся подложку, для изготовления планарных изделий различной конфигурации, с толщиной плёнки от 0,1 до 1,0 мм, горячее шликерное литье под давлением в литьевые формы на основе минеральных порошков и их соединений с использованием термопластического связующего, прессование на гидравлических прессах, мундштучное прессование.

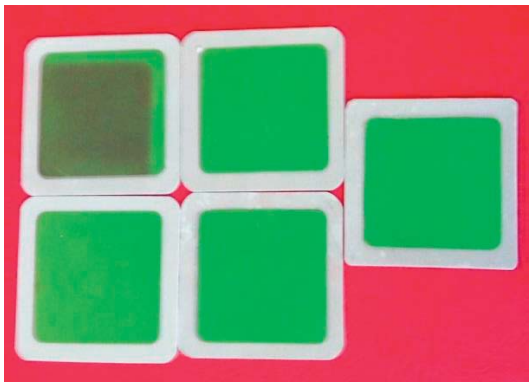
Установка горячего шликерного литья керамики ЭКОН-УГШЛ

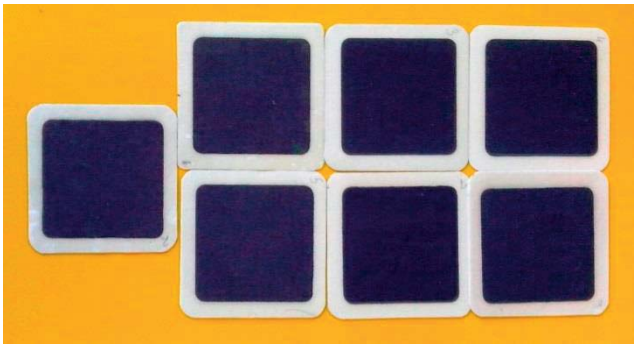
Установка литья керамической пленки ЭКОН-УЛКП

Для реализации этих технологий на предприятии разработаны конструкции и производятся следующие установки: горячего шликерного литья ЭКОН-УГШЛ и установка для литья холодного шликера на движущуюся подложку ЭКОН-УЛКП.

Созданы технологии исполнения вакуумплотных соединений «керамика - керамика» и «металл - керамика» стойких в агрессивных газовых и жидкометаллических средах в условиях высоких температур. Разработаны технологии нанесения на керамику токопроводящих каталитических и защитных покрытий.

В настоящее время проводятся исследовательские работы по технологии производства электрохимических ячеек для батарей ТОТЭ планарной, микропланарной конструкций, а также керамики для трубчатых конструкций ТОТЭ для предприятий создающих ТОТЭ на таких элементах.





Элементы ТОТЭ

Сконструирован демонстрационный образец мобильного генератора кислорода на твердоэлектролитных мембранах, производительностью до 1,0 л кислорода в час. Продолжается работа с целью увеличить производительность прибора до 10 – 15 литров кислорода в час.

Мобильный генератор кислорода

Наше предприятие обладает собственной производственной базой и научным потенциалом, позволяющими осуществлять полный цикл разработки и изготовления приборов на основе использования свойств твердоэлектролитной керамики, например диоксида циркония.

Особенности работы твердоксидных топливных элементов в энергоустановке с газификатором угля и газовой турбиной

Каранова Д.А[1,2], Федотов А.А[1,2], Тарасенко А.Б[1]

[1]*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, ул. Ижорская, д.13*

[2]*Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт, Москва, ул. Красноказармернная, д.14*

SOFC operation issues in integration with coal gasification unit and gas turbine

Karanova D.A[1,2], Fedotov A.A[1,2], Tarasenko A.B[1]

[1]*Join institute for High Temperatures, Izhorskaya Street №. 13/19, Moscow Russia*

[2]*National Research University Moscow Power Engineering Institute Krasnokazarmennaya Street №1*

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.40

Высокие рабочие температуры твердоксидных топливных элементов (ТОТЭ) длительное время привлекают энергетиков с точки зрения организации гибридных систем с газовыми турбинами (ГТУ), где батарея ТОТЭ играет роль камеры сгорания ГТУ, что позволяет достичь электрического кпд в 60-70% [1]. Высокие рабочие температуры также допускают использование сильно загрязненного водорода, в том числе смесей, получаемых газификацией низкосортных углей. В данной работе выполнены расчетно-аналитические исследования в обоснование схемы подобной установки для мощности батареи ТОТЭ в 1 МВт.

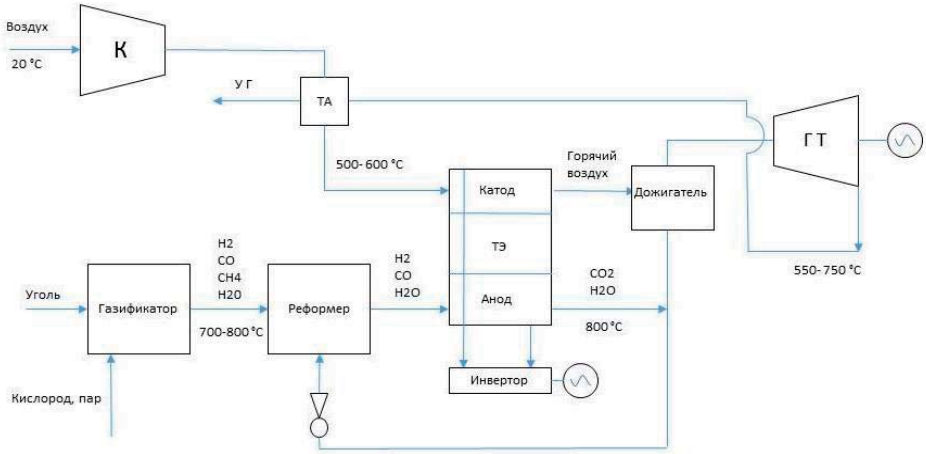


Рис.1. Блок-схема гибридной установки.

Предполагается, что исходным топливом служат низкосортные угли. Полученный в газификаторе генераторный газ направляется в электрохимический генератор на основе ТОТЭ. Оценки, сделанные в [2], показывают, что при с содержанием метана не более 2,5 об.%. возможно исключить из схемы реформер, имеющий весомый вклад как в кпд, так и в стоимость установки. Вместе с тем, подача большей доли метана чревата быстрым выходом из строя самих ТОТЭ, так как никель-содержащие катализаторы анода при рабочих температурах способны реализовать реакцию не по механизму (1),

но по механизму (2), ведущему к блокированию поверхности катализатора твердофазным углеродом [3]

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (1)$$

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \qquad (2)$$

В качестве окислителя в батарею ТОТЭ подается воздух, предварительно сжатый компрессором К и нагреваемый теплом сбросных газов в теплообменнике ТА до температуры 500-600°С. Для эффективного использования потока газа в газотурбинной установке необходимо иметь давление в линии до 3,5 атм. При этом дополнительные ограничения накладываются прочностью электролитов в ТОТЭ (предполагается использование батареи большой мощности планарной конструкции), так и соображениями безопасности, что заставляет уравнять давление газов в катодной и анодной линии за счет повышения давления в газификаторе. Важно отметить, что большинство работ, посвященных использованию ТОТЭ в составе гибридных энергоустановок с ГТУ, не учитывают того факта, что генераторный газ из газификатора уже имеет температуру в 700-800°С, что не позволяет обеспечить необходимое давление за счет простого сжатия его компрессором с приемлемой термодинамической эффективностью, поэтому обычно используются компрессоры в обоих газовых линиях [4]. В данном случае целесообразно увеличить давление до 3,5 атм в газификаторе. Исходя из требования минимизации содержания метана в генераторном газе, выбрана технология газификации «Винклер». Состав генераторного газа после газификатора оценивается как: H_2 – 45 %, CO – 40%, CO_2 – 13%, CH_4 – 2% [5]. После прохождения батареи ТОТЭ остатки топливного газа направляются в дожигатель во избежание образования гремучего газа направляются в дожигатель и после этого – в газотурбинную установку вместе с нагретым и обедненным кислородом воздухом катодного тракта. Сбросные газы после газовой турбины направляются на подогрев подаваемого в батарею ТОТЭ окислителя.

В качестве топлива для электрохимического генератора с твердоксидными топливными элементами (ЭХГ ТОТЭ) используется генераторный газ, в составе которого 45 об.% водорода и 50 об. % угарного газа. Предполагается выполнить оценку выработки энергии ЭХГ ТОТЭ с учетом его работы как на водороде, так и на угарном газе, а затем просуммировать получившиеся величины пропорционально составу исходной газовой смеси. Протекающие реакции окисления топлива:

$$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad (3)$$

$$2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad (4)$$

Эффект конкуренции газов за место на поверхности анодного катализатора ТОТЭ не учитывается. В работе [6] выполнено экспериментальное исследование работы ТОТЭ (площадь электрода 24 см^2) на угарном газе и на водороде, получены вольт-амперные характеристики в обоих случаях. Исходя из этих данных при плотности тока 1 А/см^2. плотность мощности составляет 0,74 Вт/ см^2 для водорода при напряжении 0,75 В/элемент. Для угарного газа эти величины при той же плотности тока составляют 0,67 Вт/ см^2 при 0,66 В. На основе закона Фарадея выполнены оценки расхода газов для энергоустановки мощностью 1 МВт по батарее ТОТЭ при рабочей температуре 800 ° С (таблица 1).

Таблица 1. Оценка массового баланса установки

Расход генераторного газа, $м^3/ч$	1984
Расход воздуха, $м^3/ч$	14742
Расход газовой смеси на газовой турбине, $м^3/ч$	16726

Оценка мощности газовой турбины при таких показателях составляет 326 кВт. Оценка мощности проводилась исходя из зависимости массового расхода выхлопа от мощности газовой турбины. Интегральный электрический кпд схемы, исходя из низшей теплотворной способности генераторного газа, составил 42,7 %.

Выводы.

1) Выполнены расчетно-аналитические исследования гибридной энергоустановки, включающей в себя газификатор угля, батарею ТОТЭ и газовую турбину с мощностью батареи ТОТЭ 1 МВт.

2) Определен массовый баланс гибридной установки.

3) Предложены решения по продлению срока службы ТОТЭ и повышению общей эффективности системы,для чего предполагается обеспечить содержание метана в генераторном газе не более 2,5 об% и давление на выходе в 3,5 атм.

Литература

[1] Nor Farida Harun, David Tucker, Thomas A. Adams II, Technical challenges in operating an SOFC in fuel flexible gas turbine hybrid systems: Coupling effects of cathode air mass flow//Applied Energy 190, pp.852–867 (2017)

[2] Волкова Ю.В., Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета энергетических характеристик установок с твердооксидными топливными элементами, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Екатеринбург, 142 (2016).

[3] K. Girona, J. Laurencin, J. Fouletier, F. Lefebvre-Joud, «Carbon deposition in CH4/CO2 operated SOFC: Simulation and experimentation studies» , Journal of Power Sources, V.210, pp.381– 391(2012).

[4] Mariagiovanna Minutillo, Alessandra Perna, Elio Jannellia, Viviana Cigolotti, Suk Woo Nam, Sung Pil Yoon, Byeong Wan Kwon, «Coupling of biomass gasification and SOFC – Gas Turbine Hybrid System for small scale cogeneration applications» Energy Procedia V.105, pp730 – 737(2017).

[5] Б.В. Канторович «Введение в теорию горения и газификации твердого топлива»– М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 365 с.(1960)

[6] Michael Homel, Turgut M. Gur, Joon Ho Koh, Anil V. Virkar, «Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell», Journal of Power Sources V.195, pp.6367–6372(2010).

Транспортные характеристики кристаллов твердых электролитов на основе ZrO_2-Sc_2O_3, легированных оксидами иттрия, иттербия и церия

Е.Е.Ломонова[1], Д.А.Агарков[2,3], М.А.Борик[1], С.И.Бредихин[2,3], Г.М.Елисеева[2], И.Е.Курицына[2], М.А.Мызина[1], Н.Ю.Табачкова[1,4]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38
[2]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[3]МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д.9
[4]НИТУ «МИСиС», 119049 Москва, Ленинский проспект, д. 4

Transport characteristics of single crystals of solid electrolytes based on ZrO_2-Sc_2O_3 doped with oxides of yttrium, ytterbium and cerium

E.E.Lomonova[1], D.A.Agarkov[2,3], M.A.Borik[1], S.I.Bredikhin[2,3], G.M.Eliseeva[2], I.E.Kuritsina[2], M.A Myzina[1], N.Yu.Tabachkova[1,4]

[1]Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilova, 38
[2]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2
[3]Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per., 9
[4]NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninskii prosp., 4

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.85

Твердые растворы на основе ZrO_2 стабилизированные Sc_2O_3 являются перспективным материалом для применения в качестве мембран в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Материал демонстрирует наибольшую ионную проводимость среди твердых растворов диоксида циркония. На практике твердые электролиты в основном используются в качестве газонепроницаемых керамических мембран, изготовленных с использованием различных керамических технологий. Другим методом получения материалов на основе диоксида циркония является синтез кристаллических материалов с использованием методов кристаллизации из расплава, в частности, метод плавления в холодном контейнере.

Существуют две основные проблемы, ограничивающие практическое использование твердых растворов на основе ZrO_2 - Sc_2O_3 перспективных составов (10-11ScSZ): превращение кубической фазы с высокой проводимостью в ромбоэдрическую фазу при температуре около 500-600 °C [1] и ухудшение проводимости во времени при рабочих температурах [2]. Для повышения стабильности характеристик твердых электролитов используют дополнительное легирование твердых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 обычно оксидами редкоземельных элементов. Свойства полученного материала зависят не только от вида и концентрации солегирующих оксидов, но и от способа синтеза материала.

Целью настоящей работы является влияние солегирующих оксидов иттрия, иттербия и церия на фазовый состав и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ (x = 0.08 – 0.10), полученных кристаллизацией из расплава. Концентрация со-легирующих оксидов была ограничена 1 мол.%. Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Фазовый состав и структуру кристаллов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследования

транспортных характеристик кристаллов проводили в температурном интервале 450 – 900 °С с шагом 50 °С на анализаторе Solartron SI 1260, в частотном диапазоне 1Гц-5МГц.

По данным рентгеновской дифрактометрии дополнительное легирование твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ 1 мол.% Y_2O_3, Yb_2O_3 и CeO_2 привело к стабилизации кубической фазы во всем объеме кристаллов только для составов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ. В исследуемом диапазоне составов солегирование оксидом церия не позволило получить однофазный кубический твердый раствор. Следует отметить, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегированных Yb_2O_3, происходит при меньшей концентрации Sc_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Y_2O_3. Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси. В двойных системах ZrO_2-R_2O_3 уменьшение ионного радиуса снижает температуру перехода из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную фазу, что будет приводить к сохранению высокотемпературной кубической фазы при комнатной температуре при меньшей концентрации стабилизирующего оксида. Возможно, данная закономерность справедлива и для исследуемых тройных систем.

Данные о фазовом составе, полученные методом спектроскопии КРС хорошо согласуются с данными, полученными методом рентгеновской дифракции. На рис. 1 приведены спектры КРС исследуемых кристаллов.

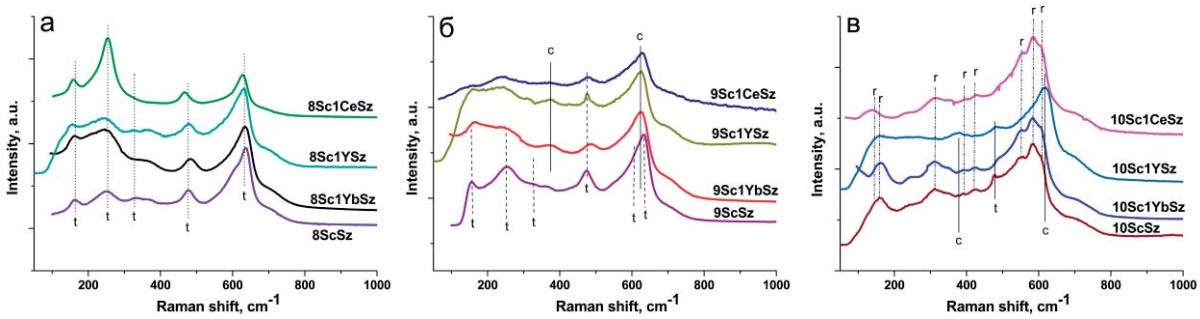


Рис. 1 - Спектры КРС кристаллов 8Sc1RSZ (а), 9Sc1RSZ (б), 10Sc1RSZ (в), где R - Yb, Y, Ce

Для кристаллов 8ScSZ солегированных 1 мол.% Yb_2O_3, Y_2O_3, или CeO_2 в спектрах КРС присутствуют пики, характерные для тетрагональной фазы на основе ZrO_2. Спектры КРС кристаллов 9Sc1YSZ и 9Sc1CeSZ близки к виду, характерному для тетрагональной структуры, но пики существенно уширены, что может быть обусловлено наличием в данных кристаллах двух фаз - кубической и тетрагональной. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов 10ScSZ, 10Sc1YbSZ и 10Sc1CeSZ содержат линии, соответствующие ромбоэдрической фазе, которые существенно уширены, что может быть связано с наличием кубической фазы в данных кристаллах.

Спектры кубических кристаллов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ аналогичны друг другу и содержат пики, соответствующие кубической фазе. Спектры этих кристаллов также содержат пик, расположенный при ~ 480 $см^{-1}$, который приписывают t``-фазе [3]. Фаза t``-фаза характеризуется отношением c/a = 1, но небольшим смещением ионов кислорода вдоль оси *c*, что приводит к тетрагональной симметрии (пространственная группа $P4_2/nmc$).

На рис.2 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов и зависимость удельной электропроводности кристаллов при температуре 900 °С от содержания Sc_2O_3. На графике температурной зависимости удельной электропроводности кристаллов 10ScSZ, 10Sc1YbSZ и 10Sc1CeSZ в диапазоне температур 450-600 °С наблюдается излом, обусловленный фазовым переходом ромбоэдрической фазы в кубическую.

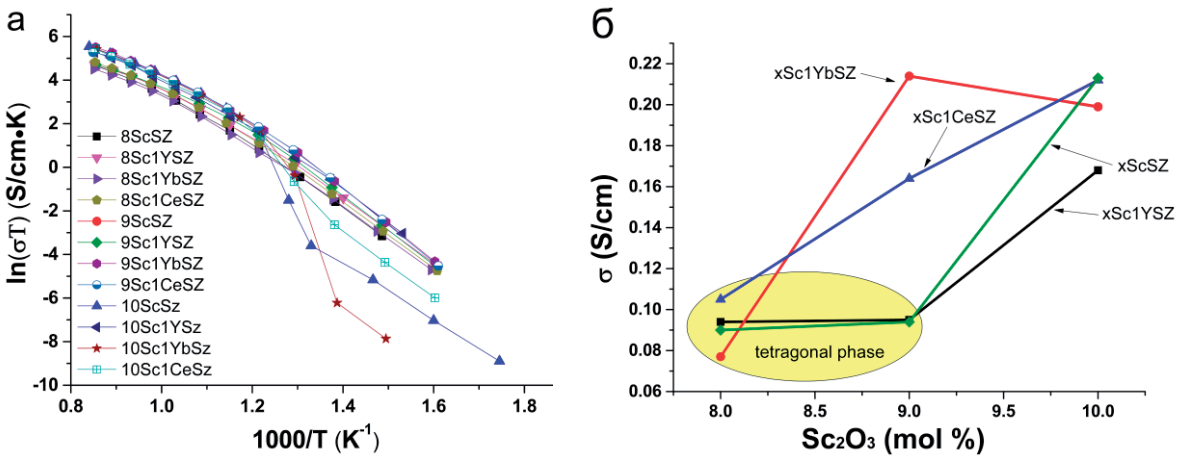


Рис. 2 - Температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов (а) и зависимость удельной электропроводности кристаллов при температуре 900°С в от содержания Sc_2O_3 (б)

Как следует из рис.3 (б) значения проводимости тетрагональных кристаллов при температуре 900 °С близки и составляет величину порядка 0.1 См/см. Введение 1 мол.% солегирующего оксида в состав кристаллов 9ScSZ приводит к увеличению проводимости кристаллов, но зависит от вида солегирующего оксида. Однофазные псевдокубические кристаллы 9Sc1YbSZ имеют максимальное значение проводимости при температуре 900 °С из исследованного диапазона составов. Введение 1 мол.% солегирующего оксида в состав твердых растворов 10ScSZ приводит к уменьшению проводимости кристаллов.

Проводимость кристаллов 10Sc1YSZ меньше, чем проводимость кристаллов 9Sc1YbSZ, имеющих аналогичную кристаллическую структуру. Такое различие в значениях проводимости может быть связано с большим ионным радиусом Y^{3+} по сравнению с Yb^{3+}. Введение более крупного иона при гетеровалентном замещении приводит к увеличению напряжений кристаллической решетки, снижающих проводимость. Кроме того, кристаллы 10Sc1YSZ и 9Sc1YbSZ отличаются суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов (11 и 10 мол.% соответственно). Увеличение суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов выше некоторого порогового значения, зависящего от вида стабилизирующей примеси, приводит к снижению проводимости вследствие образования кислород-ионных кластеров.

Следует отметить, что величина проводимости кристаллов 9Sc1YbSZ при температуре 900°С сопоставима с аналогичным значением кристаллов 10ScSZ. Однако, в отличие от кристалла 10ScSZ, содержащего ромбоэдрическую фазу, образец 9Sc1YbSZ является однофазным псевдокубическим.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 16-13-00056.

Литература

[1] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, “Scandia-Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation”, *Solid State Ionics,* vol.136–137, pp. 91–99 (2000).

[2] K. Du, C.-H. Kim, A.H. Heuer, R. Goettler, Z. Liu, “Structural Evolution and Electrical Properties of Sc_2O_3-Stabilized ZrO_2 Aged at 850°C in Air and Wet-Forming Gas Ambients”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.91, pp. 1626–1633 (2008).

[3] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold, K.G. Nickel, “Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol.13, pp. 116–124 (2016).

Влияние локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов на основе диоксида циркония

Рябочкина П.А.[1], **Борик М.А.**[2], **Волкова Т.В.**[1], **Ларина Н.А.**[1], **Курицина И.Е.**[3], **Ломонова Е.Е.**[2], **Мызина В.А.**[2], **Табачкова Н.Ю**[2,4]

1-Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430005, г. Саранск, ул.Большевистская, д. 68
2-Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38
3-Институт физики твердого тела РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.2
4- Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС, 119049, г. Москва Ленинский проспект, д.4

The influence of the local crystal structure on the transport properties of solid solutions based on zirconium dioxide

Ryabochkina P.A.[1], **Borik M.A.**[2], **Volkova T.V**[1], **Kurisyna I.E.**[3], **Larina N.A.**[1], **Lomonova E.E.**[2], **Myzina V.A.**[2], **Tabachkova N.Yu.**[2,4]

1-National University Ogarev Mordovia State University, 430005, Russia, Saransk, Bolshevistskaya st, 68
2- Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Vavilov st, 38.
3-Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences, 142432, Russia, Moscow District, Academician Ossipyan st, 2.
4- National University of Science and Technology «MISIS», 110049, Russia, Moscow, Leninskiy Prospect 4.
e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.61

Применение материалов на основе диоксида циркония в качестве электролитических мембран твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) предполагает решение ряда научных и технологических задач. Одной из них является поиск составов твердых растворов на основе ZrO_2 с повышенной ионной проводимостью в диапазоне средних температур (500-700°C), обеспечивающих стабильные электрофизические характеристики твердого электролита при рабочих температурах в течение длительного времени. Решение данной задачи предполагает детальные исследования фазового состава и локальной кристаллической структуры материалов на основе диоксида циркония, значительным образом влияющих на величину их кислород-ионной проводимости.

В научном сообществе активно обсуждаются вопросы, направленные на выявление механизмов проводимости материалов на основе диоксида циркония, связанных с образованием дефектных комплексов, включающих вакансию кислорода и его ближайшее кислородное и катионное окружение, которые оказывают существенное влияние на подвижность кислородных вакансий [1-5]. В работах [1-4] эти механизмы обсуждаются на основе результатов компьютерного моделирования, а в работе [5] методом селективной лазерной спектроскопии исследована локальная структура поликристаллических образцов ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3 с различным содержанием Y_2O_3 и высказано предположение о ее влиянии на транспортные свойства данных твердых растворов.

В настоящем докладе будут представлены результаты комплексных исследований, выявляющих взаимосвязь между фазовым составом, локальной кристаллической структурой и транспортными свойствами твердых растворов ZrO_2-R_2O_3 (R – Y, Gd), ZrO_2-Sc_2O_3, ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3 (R – Y, Gd), полученных методом направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева.

Исследования локальной структуры данных твердых растворов проводились методом оптической спектроскопии с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда.

В ходе исследований выявлено, что на ионную проводимость ZrO_2-R_2O_3 (R – Y, Gd) влияет как фазовый состав, так и их локальная кристаллическая структура, которые зависят от вида и концентрации стабилизирующего оксида в этих твердых растворах.

Показано, что наличие близкой к кубической t′′ фазы в кристаллах ZrO_2-8.0мол.%Y_2O_3, способствует увеличению величины их ионной проводимости. Меньшее значение величины ионной проводимости кристаллов ZrO_2-8.0мол.%Gd_2O_3 по сравнению с кристаллами ZrO_2-8.0мол.%Y_2O_3 обусловлено наличием в них тетрагональной фазы.

Увеличение относительной доли позиций ионов Y^{3+} (Gd^{3+}) с кислородной вакансией в первой координационной сфере обеспечивает снижение подвижности ионов кислорода, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости в области концентраций выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3). В области концентраций выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) снижению значений ионной проводимости способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении катиона.

В докладе также будут представлены результаты сравнительного анализа исследований фазового состава, локальной структуры и транспортных свойств кристаллов ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3(R – Y, Gd), ZrO_2-Sc_2O_3 и ZrO_2-R_2O_3 (R=Y, Gd).

Литература

[1] Catlow C.R.A. «Transport in doped fluorite oxides», *Solid State Ionics*, vol. 12, pp 67-73 (1984).

[2] Заводинский В.Г. «О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония», *Физика твердого тела*, Т. 46, С. 441-445 (2004).

[3] Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А. «Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония», *Физика твердого тела*. Т. 53, С. 1732-1736, (2011).

[4] Перекрестов Б.И., Токий Н.В., Токий Г.Н., Г.К. Волкова, «Влияние примеси лантанидов на анионную проводимость кубического диоксида циркония», *Физика твердого тела*, Т. 56, С. 647-651 (2014).

[5] Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. «Relationship between local structures and ionic conductivity in ZrO_2-Y_2O_3 studied by site-selective spectroscopy», *Physical Review B,* vol. 44, pp 9214–9222(1991).

Новые подходы к повышению электрохимической активности катодных материалов ТОТЭ на основе купрата празеодима

Н.В.Лысков[1], М.З.Галин[1], Л.С.Леонова[1], Г.Н.Мазо[2]

[1]ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д.1
[2]Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

New approaches to improve the electrochemical activity of SOFC cathode materials based on praseodymium cuprate

N.V.Lyskov[1], M.Z.Galin[1], L.S.Leonova[1], G.N.Mazo[2]

[1]Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Academican Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation
[2]Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119992, Russian Federation

e-mail: lyskov@icp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.46

Одним из приоритетных направлений в области технологического развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в интервале средних температур 500-750 °C, является создание катодных материалов с высокой электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода. За последнее десятилетие значительные усилия исследователей были направлены на поиск новых катодных материалов, представляющих собой альтернативу традиционно используемому в ТОТЭ катоду на основе сложного оксида $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM), электрокаталитическая активность которого в интервале средних температур низка. На данный момент наиболее изученными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ являются перовскиты $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) [1] и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)[2]. Несмотря на то, что они демонстрируют высокую электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода в области средних температур, основными факторами, ограничивающими их использование, являются плохая совместимость с материалом твердого электролита (кобальтсодержащие материалы обладают высоким коэффициентом термического расширения) и низкая стабильность в процессе долговременных испытаний.

Перспективным направлением поиска альтернативных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ является исследование сложнооксидных фаз типа Ln_2CuO_4 (Ln=La, Pr, Nd и др.), относящихся к структурному типу K_2NiF_4 и ее производным. Следует отметить, что по совокупности термических, электропроводящих и электрокаталитических свойств купратов редкоземельных элементов наиболее перспективным с точки зрения применения в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ является соединение Pr_2CuO_4 (PCO) [3-5].

В настоящей работе с целью улучшения электрохимической активности PCO в реакции восстановления кислорода для адаптации к условиям функционирования в интервале средних температур изучены различные варианты его модифицирования. Рассмотрено гетеро- и изовалентное замещение атомов празеодима на церий и лантан и исследовано влияние структурных параметров полученных твердых растворов $Pr_{2-x}Ln_xCuO_4$ (Ln = Ce, La; $0 \leq x \leq 0.3$) на электропроводящие свойства, термомеханическую и химическую совместимость с материалом твердого электролита

$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC), а также электрохимическую активность. С использованием наиболее перспективных составов $Pr_{2-x}Ln_xCuO_4$ изучены технологические возможности повышения электрохимической производительности катодов за счет перехода от однофазного электрода к композитному $Pr_{2-x}Ln_xCuO_4$ – GDC. Определены оптимальные составы композитных электродов, обладающих наибольшей электрохимической активностью в реакции восстановления кислорода.

Помимо традиционных методов повышения электрохимической активности катодных материалов на основе Pr_2CuO_4 рассмотрена возможность повышения электрокаталитической активности электрода $Pr_{1.95}La_{0.05}CuO_4$ (PLCO) за счет инфильтрационного введения добавки Pr_6O_{11} в пористый слой GDC, сформированный на поверхности твердого электролита GDC. Изучено влияние соотношения субмикронного порошка GDC и порообразователя (рисовый крахмал) на морфологию пористого слоя. Исследование влияния морфологии пористого слоя GDC на электрокаталитическую активность электрода PLCO в реакции восстановления кислорода при инфильтрационном введении электрокаталитически активной добавки Pr_6O_{11} показало, что оптимальным соотношением «GDC/порообразователь», позволяющим достичь максимума электрохимической производительности электрода в реакции восстановления кислорода, является интервал от 80/20 до 70/30. Применение такого подхода позволяет снизить поляризационное сопротивление электрода до величины менее 0.15 Ом·см^2 при температуре 650 °C на воздухе.

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

Литература

[1] F.S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H.U. Habermeier, J. Maier, “Quantitative comparison of mixed conducting SOFC cathode materials by means of thin film model electrodes.”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154(9), pp. B931-B941 (2007).

[2] W. Zhou, R. Ran, Z.P. Shao, “Progress in understanding and development of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$-based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review”, *J. Power Sources*, vol. 192(2), pp. 231-246 (2009).

[3] 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).

[4] L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, D.I. Petukhov, G.N. Mazo, “Electrochemical characterization of Pr_2CuO_4-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells.”, *J. Alloys Compd.*, vol. 605, pp. 89–95 (2014).

[5] C. Sun, Q. Li, L. Sun, H. Zhao, L. Huo, “Characterization and electrochemical performances of Pr_2CuO_4 as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells.”, *Mater. Res. Bull.*, vol. 53, pp. 65-69 (2014).

Использование расплавкарбонатных топливных элементов для утилизации свалочного газа

Федотов А.А[1,2], **Тарасенко А.Б**[1], **Каранова Д.А**[1,2]

[1]*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, ул. Ижорская, д.13*

[2]*Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт, Москва, ул. Красноказармернная, д.14*

Use of molten carbonate fuel cells for landfill gas utilization

Fedotov A.A[1,2], **Tarasenko A.B**[1], **Karanova D.A**[1,2]

[1]*Join institute for High Temperatures, Izhorskaya Street №. 13/19, Moscow Russia*

[2]*National Research University Moscow Power Engineering Institute Krasnokazarmennaya Street №1*
e-mail: monolitk3@gmail.com

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.32

Введение.

Топливные элементы отличаются низкими выбросами и высоким КПД преобразования топлива. Обычно топливные элементы классифицируются по рабочей температуре и электролиту. Наибольший интерес представляют собой высокотемпературные топливные элементы - твердооксидные (ТОТЭ) и расплавкарбонатные топливные элементы (РКТЭ). Их рабочие температуры лежат в диапазоне 600 – 1000 °С. Отличительная черта высокотемпературный топливных элементов – возможность использования дешевого и нетрадиционного топлива, например, биогаз или синтез-газ. Другие виды топливных элементов требуют использования высокочистого водорода в качестве топлива.

1. Устройство расплавкарбонатного топливного элемента.

В РКТЭ электролит представляет собой щелочной карбонат или комбинацию щелочных карбонатов и керамический матриц – $LiAlO_2$ [1]. Высокая рабочая температура делает возможным использование РКТЭ в ко- и тригенерационных системах. Рабочая температура топливного элемента составляет 650 °С, что является температурным порогом для обеспечения оптимальной проводимости электролита. Принципиальная схема РКТЭ представлена ниже на рисунке 1.

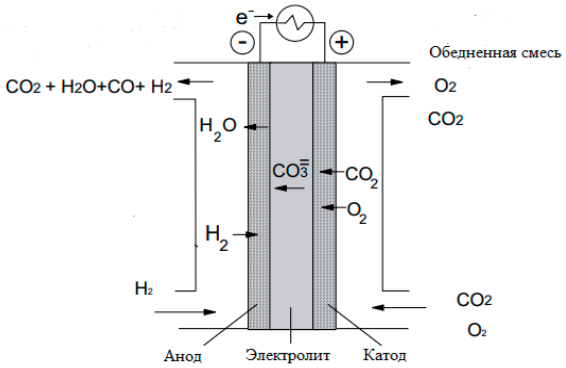


Рис. 1. Принципиальная схема расплавкарбонатного топливного элемента[2]

Материалом анода является: Ni + Cr, материал катода: NiO + Li_2O. Плотность тока такого топливного элемента может достигать 0,2 А/см^2, типичное напряжение - от 0.7 до 0.8 Вольт[3]. Важной особенностью расплавкарбонатного топливного элемента для данного применения является возможность его работы на газовых смесях с большой долей углерод-содержащих газов и проводимость электролита по ионам CO_3^{2-}. Из-за этого в промышленных электрохимических генераторах имеется система улавливания углекислого газа из катодного выхлопа для повторного направления на анод или утилизации, что позволяет реализовать утилизацию свалочного газа без выбросов CO_2 [4].

2. Подготовка топлива для расплавкарбонатных топливных элементов.

В свалочном газе присутствуют примеси, которые могут вывести из строя как реформер так и сам топливный элемент. Как правило, отчистка проходит в два этапа. На первом этапе используют скруббер работающий при температуре окружающей среды, крупные частицы отделяются и удаляются. На втором этапе используют фильтр с активированным углем, удаляются газообразные примеси [5]. После отчистки топливо должно соответствовать параметрам приведенным ниже в таблице 1.

Таблица 1. Максимальные концентрации отравляющих примесей в топливе [6]

Отравляющие вещество	Концентрация, содержание не более
HCl	1 ppm
H_2S	0.8 ppm
Силоксаны	50 ppb

3. Оценка экономической эффективности работы РКТЭ на свалочном газе.

В качестве основного экономического показателя работы РКТЭ на свалочном газе была использована приведенная (выровненная) стоимость электроэнергии (LCOE). LCOE используется для финансовой оценки производства электроэнергии различными методами и представляет собой минимальную стоимость электроэнергии, которая продается безубыточно в течении срока эксплуатации энергетической станции или установки. При расчете LCOE учитываются первоначальные инвестиции в установку (капитальные затраты и затраты на строительство), а так же операционные затраты на эксплуатацию и обслуживание установки и стоимость топлива в течение срока службы установки:

$$LCOE = \frac{C_0 + \sum_{t=1}^{n} \frac{M_t}{(1+r)^t}}{\sum_{t=1}^{n} \frac{E_t}{(1+r)^t}}$$

где, LCOE – приведенная стоимость электроэнергии [$\frac{USD}{\text{кВтч}}$], C_0 – начальные инвестиции [USD]; M_t - стоимость эксплуатации и обслуживания в год t [$USD/\text{год}$] ; E_t- годовая выработка электроэнергии в год [$\frac{\text{кВтч}}{\text{год}}$], r – ставка рефинансирования, т.е. размер процентов в годовом исчислении, подлежащих уплате центральному банку страны за кредиты, которые центральный банк предоставляет организации [%], n – время работы установки (станции) [год]. Расчеты приведенной стоимости были проведены в предположении, что используется свалочный газ, выделяемый ежегодно полигоном ТКО Ядрово Московской области.

Предполагается, что мощность РКТЭ составляет 500 кВт , период эксплуатации силовых агрегатов и полигона – 10 лет.

Таблица 2. Стоимость сооружения и обслуживания энергокомплекса с РКТЭ, при пересчете на паритет покупательской способности РФ на 2017 год [4,7]

Статья расходов	Величина расходов, USD
Стоимость оборудования и строительные расходы	
РКТЭ мощностью 500 кВт	1750000
Установка сбора свалочного и хранения биогаза	462 963
Очистные сооружения для свалочного газа	77778
Строительно-монтажные работы	66 939
Эксплуатационные расходы	
Эксплуатация и обслуживание РКТЭ за все время проекта	7 160
Эксплуатация и обслуживание системы сбора и хранения свалочного газа за все время проекта	13 677

Получено значение LCOE = 0.0626 $/кВт*ч или 4.01 рубля за кВт*ч.
Стоимость за кВт установленной мощности: 4715.36 USD/кВт
Выводы.

1) РКТЭ могут быть экономически обоснованным решением по утилизации свалочного газа при создании подходящего правового климата.

2) Для стимулирования ввода мощностей РКТЭ необходимо ужесточить законодательство относительно вредных выбросов в атмосферу.

3) Стоимость установленной мощности сопоставима с традиционными силовыми агрегатами.

Литература

[1] Dicks Al. “Molten Carbonate fuel cells.”. Encyclopedia of electrochemical power sources. Amsterdam, Elseviver. p.446 – 53(2009)

[2] S. Campanaria , P. Chiesaa , G. Manzolinia, A. Giannottib , F. Federicib , P. Bedontb , F. Parodib. “Application of MCFCs for active CO2 capture within natural gas combined cycles.” Energy Proceida. vol.4. pp. 1235-1242(2011).

[3] V.A. Andreev, A.V. Bezborodov, I.N. Paskar. “Construction of fuel cells”. Third All-Russian Scientific and Technical Conference "Energy and Energy Saving: Theory and Practice" December 13-15, 2017

[4] Annamaria Buonomano, Francesco Calise, Gabriele Ferruzi, Adolfo Palombo, “Molten carbonate fuel cell: An experimental analysis of a 1 kW system fed by landfill gas”. Applied Energy vol.140, p.146-160(2015)

[5] Davide Papurello, Andrea Lanzini. “SOFC single cells fed by biogas: Experimental tests with trace Contaminants”. Waste Management, vol.72 p.306-312(2018)

[6] Kanchit Pawananont. Feasibility analysis of power generation from landfill gas by using internal combustion engine, organic Rankine cycle and Stirling engine of pilot experiments in Thailand. / Kanchit Pawanarot, Thanachai Leephakpreeda. Energy Procedia. vol.128. p. 575-579(2017)

[7] Stephen J. McPhail, Luigi Leto, Massimiliano Della Pietra, Viviana Cigolotti, Angelo Moreno. “International status of molten carbonate fuel cells technology”. Italian Nation Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development. p.12(2015)

Ионная проводимость, фазовый состав и локальная дефектная структура кристаллов твердых растворов системы ZrO_2-Gd_2O_3

Е.А.Агаркова[1], Т.В.Волкова[2], А.В.Кулебякин[3], И.Е.Курицына[1], Ф.О.Милович[4]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430005 Саранск, ул. Большевистская, д. 68
[3]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38
[4]НИТУ «МИСиС», 119049 Москва, Ленинский проспект, д. 4

Ionic conductivity, phase composition and local defect structure of ZrO_2-Gd_2O_3 solid solutions

E.A.Agarkova[1], T.V.Volkova[2], A.V.Kulebyakin[3], I.E.Kuritsina[1], F.O. Milovich[4]

[1]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2
[2]Ogarev Mordova State University, 430005, Saransk, Bolshevistskay, 68
[3]Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilova, 38
[4]NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninskii prosp., 4

e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.43

Материалы на основе диоксида циркония обладают высокой ионной проводимостью при повышенных температурах и поэтому широко используются в качестве твердых электролитов в ТОТЭ [1-2]. Величина ионной проводимости твердых растворов на основе диоксида циркония зависит от вида и концентрации стабилизирующего оксида и определяется целым рядом факторов. Основными из этих факторов являются: фазовый состав, наличие фазовых превращений при нагреве от комнатной температуры до рабочей температуры электрохимической ячейки, а также концентрация и подвижность кислородных вакансий, участвующих в переносе заряда.

Одним из экспериментальных методов исследования локальной структуры кристаллов является оптическая спектроскопия. Этот метод, с использованием иона Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда, широко используется для изучения локальной структуры кристаллов, в том числе твердых растворов на основе диоксида циркония [3]. Для корректной интерпретации результатов, полученных при использовании ионов Eu^{3+}, желательно, чтобы их локальное окружение было подобно локальному окружению ионов стабилизирующего катиона. Это возможно при близости их ионных радиусов. Поэтому в данной работе в качестве стабилизирующего оксида использовали Gd_2O_3.

В данной работе приводятся результаты исследования кристаллической структуры, транспортных характеристик и локальной структуры твердых растворов в широком диапазоне составов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ (x = 0.03 – 0.33). Для упрощения интерпретации результатов и исключения влияния границ раздела зерен на электрофизические свойства материала, исследования проводились на кристаллах ZrO_2-Gd_2O_3, полученных методом направленной кристаллизации расплава.

Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Фазовый состав и структуру кристаллов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Регистрация спектров люминесценции при температуре 300 и 77К осуществлялась с

помощью спектрометра FHR 1000 фирмы "Horiba". В качестве приемника излучения использовался ФЭУ Hamamatsu R928. Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили в температурном интервале 450 - 900°C с шагом 50 °C на анализаторе Solartron SI 1260, в частотном диапазоне 1Гц-5МГц.

Все кристаллы имели столбчатую форму, типичную для данного метода выращивания. Кристаллы 3GdSZ и 4GdSZ были белыми, непрозрачными. Кристаллы 8GdSZ были однородными полупрозрачными, без видимых дефектов в объеме слитка. При увеличении концентрации Gd_2O_3 в твёрдых растворах на основе ZrO_2 выше 10 моль.% были получены однородные, прозрачные монокристаллы.

По данным рентгеновской дифрактометрии кристаллы $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ с $x = (0.03 – 0.08)$ имели тетрагональную структуру. Кристаллы с $x = (0.10 – 0.33)$ обладали кубической флюоритовой структурой. Результаты исследования кристаллов методом ПЭМ подтверждают наличие кубической флюоритовой структуру кристаллов 14GdSZ, 16GdSZ и 20GdSZ, в то время как в кристаллах 10GdSZ и 12GdSZ были обнаружены рефлексы, относящиеся к тетрагональной фазе. Это дает основание полагать, что структура кристаллов 10GdSZ и 12GdSZ соответствует t``-фазе.

На рис. 1 (а) в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов. Температурные зависимости имеют линейный характер во всем исследуемом интервале температур. На рис. 1 (б) приведены зависимости удельной электропроводности кристаллов при температуре 900°C, а также энергии активации от концентрации Gd_2O_3.

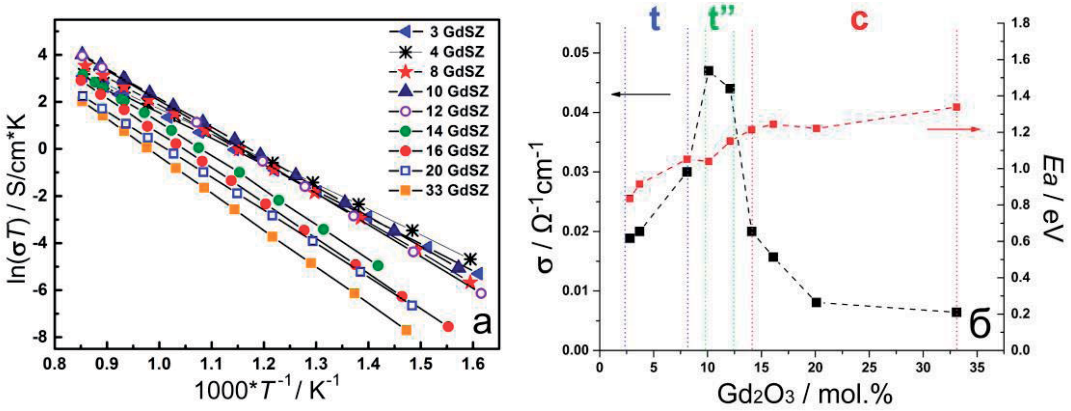


Рис. 1 - Температурные зависимости удельной объемной проводимости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ (а); проводимость и энергия активации при температуре 900°C в зависимости от концентрации Gd_2O_3 (б). На рисунке указаны также ориентировочные границы фаз.

В тетрагональной области составов проводимость кристаллов монотонно увеличивается с увеличением концентрации Gd_2O_3. При концентрации Gd_2O_3 от 10 до 12 моль.% наблюдается четко выраженный максимум проводимости, соответствующий области существования t``-фазы. При дальнейшем увеличении концентрации Gd_2O_3 (область кубических твердых растворов) наблюдается уменьшение ионной проводимости. Энергия активации увеличивается с увеличением концентрации Gd_2O_3 во всем диапазоне составов; максимальное значение энергии активации (1.34 eV) наблюдается для составов, содержащих 33 моль.% Gd_2O_3.

На рис. 2. представлены спектры люминесценции ионов Eu^{3+} для кристаллов ZrO_2-Gd_2O_3 с концентрацией Gd_2O_3 4, 8, 10, 14, 20, 33 моль.% и концентрацией Eu_2O_3 0.1 моль.%.

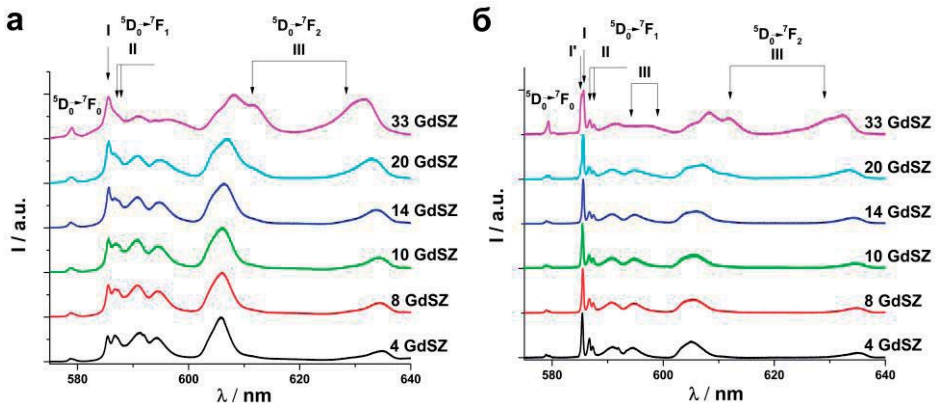


Рис. 2. Спектры люминесценции для кристаллов ZrO_2-Gd_2O_3 с концентрацией Gd_2O_3 4, 8, 10, 14, 20, 33 моль.% и концентрацией Eu_2O_3 0.1 мол.%, обусловленные оптическими переходами $^5D_0\rightarrow^7F_0$, $^5D_0\rightarrow^7F_1$ и $^5D_0\rightarrow^7F_2$ этих ионов, зарегистрированные при возбуждении излучением с $\lambda_{изл}$ = 532 нм на уровень $^5D_1$ при температуре 300К (а) и 77К (б)

Цифрой I на спектрах люминесценции обозначены линии, относящиеся к оптическим центрам ионов Eu^{3+}, у которых вакансия кислорода расположена в первой координационной сфере. Линии, принадлежащие оптическим центрам, у которых анионная вакансия в первой координационной сфере отсутствует, но присутствует во второй сфере, обозначены на спектрах цифрой II. Из рис.2 видно, что по мере увеличения концентрации Gd_2O_3 изменяется относительная интенсивность линий, относящихся к оптическим центрам I и II ионов Eu^{3+}. При концентрации Gd_2O_3 < 8 моль.%, интенсивность линий, относящихся к оптическим центрам II, больше интенсивности линий, относящихся к центрам I. При концентрациях $Gd_2O_3 \geq 8$ моль.% интенсивность линий оптических центров I становится больше интенсивности линий оптических центров II. При концентрациях Gd_2O_3 20 и 33 мол. % в спектрах люминесценции выявлены дополнительные линии (III), которые были отнесены к ионам Eu^{3+}, имеющим две кислородные вакансии в диагональных позициях кубической кристаллической решетки.

Исследование локальной структуры кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ показало, что при увеличении концентрации Gd_2O_3 выше 8 мол.%, возрастает относительная доля кислородных вакансий, расположенных в первой координационной сфере ионов Gd^{3+}. При концентрациях Gd_2O_3 выше 20 моль.% наблюдаются изменения в спектрах люминесценции ионов Eu^{3+}, которые могут быть отнесены к образованию парных кислородных вакансий.

Таким образом, результаты исследование кристаллической и локальной структуры твердых растворов системы ZrO_2-Gd_2O_3 позволяет выделить области концентраций Gd_2O_3, в которых ионная проводимость определяется в основном фазовым составом, либо характером локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 18-79-00323.

Литература

[1] R.N. Basu, “Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, *Chapter 12 in Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, New Delhi, pp.284–329 (2006).

[2] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, et al., “Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells”, *Ionics*, vol.4, pp.403–408 (1998).

[3] H. Yugami, A. Koike, M. Ishigame, T. Suemoto, “Relationship between local structures and ionic conductivity in ZrO_2-Y_2O_3 studied by site-selective spectroscopy”, *Phys. Rev.*, vol. B44, pp. 9214-9222 (1991).

Исследование возможности создания гибридных авиационных двигателей с использованием топливных элементов для гражданской авиации

Яновский Л.С., Байков А.В., Аверьков И.С., Разносчиков В.В.

ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова», Москва, Авиамоторная ул., д. 2, 111116

Study of the Possibility of Creating Hybrid Aircraft Engines Using Fuel Cells for Civil Aviation

Ianovskiy l.S., Baikov A.V., Averkov I.S., Raznoschikov V.V.

FSUE Central Institute of Aviation Motors (CIAM), 111116, Moscow, Aviamotornaya Street,2
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.76

В настоящее время авиационные газотурбинные двигатели по основным параметрам уже приближаются к своему термодинамическому пределу. Поэтому для дальнейшего повышения их эффективности необходимы новые технические решения. Одним из наиболее перспективных технических решений может стать создание авиационных гибридных воздушно – реактивных двигателей с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) для преобразования энергии исходного топлива [1].

Рассматриваемые схемы возможных гибридных двигателей, в своем большинстве, аналогичны схемам существующих двухконтурных турбореактивных двигателей [2], [3]. Это ограничивает эффективность таких двигателей, из – за неизбежных ограничений на степень двухконтурности двигателя, допустимую температуру газов на газовой турбине.

В докладе представлены результаты теоретического анализа рабочего цикла гибридного двигателя с ТОТЭ, и на основе выполненного анализа, предложена усовершенствованная схема гибридного авиационного двигателя [4].

Установлено, что при полете на крейсерском режиме, наиболее энергетически эффективной оказывается работа авиационного двигателя по схеме, когда все топливо и весь атмосферный воздух прямо поступают в батарею ТОТЭ. При этом показано, что увеличение энергетической эффективности рабочего процесса неизбежно требует увеличения степени двухконтурности авиационного двигателя.

Увеличение степени двухконтурности, помимо увеличения поперечных габаритов двигателя, вызывает проблемы связанные с температурной перегрузкой газовой турбины на взлетном режиме. Поэтому для устранения этих проблем предлагается переход к работе батареи ТОТЭ на электродвигатель, расположенный в отдельно размещенном (выносном) тяговом вентиляторе.

В ходе теоретического анализа также установлено, что батарея ТОТЭ устойчиво работает в ограниченном интервале температур. При выходе из допустимого температурного интервала, отдельные «холодные» части батареи перестают вырабатывать электроэнергию. Для поддержания устойчивости температурного режима батареи ТОТЭ в гибридном двигателе предлагается ввести третий циркуляционный контур, в котором часть атмосферного воздуха циркулирует по замкнутому контуру, для чего в нем установлен дополнительный вентилятор высокого давления, приводимый в движение отдельной газовой турбиной [4].

Для анализа эффективности предлагаемого авиационного двигателя использована математическая модель системы «летательный аппарат – двигатель – топливо» [5]. Разработанная модель использует известные аэродинамические характеристики существующих самолетов и различных летательных аппаратов (ЛА) работающих на

жидком топливе. Эффективность системы «летательный аппарат – двигатель – топливо» проверена путем моделирования полетного задания с использованием дифференциальных уравнений движения существующих образцов самолетов.

Результаты математического моделирования полета ЛА показывают, что основной проблемой нового типа двигателей является достижение приемлемых массово – габаритных характеристик. В докладе представлен скейлинговый анализ конструкции топливной батареи, который показывает, что приемлемые для авиации массово – габаритные характеристики батареи ТОТЭ могут быть достигнуты при использовании твердооксидных топливных микроэлементов (мкТОТЭ). Образцы экспериментальных мкТОТЭ описаны в докладе и даны основные сведения по их конструкции и применяемым материалам. Приводятся результаты испытаний мкТОТЭ на специальной установке и показано, что на созданных образцах достигается удельная мощность $5{,}7\,{}^{кВт}\!/_{кг}$, что достаточно для обеспечения полета самолета.

На основе созданной математической модели произведено сравнение двух среднемагистральных самолетов с традиционными ТРДД и аналогичными гибридными двигателями имеющими батареи ТОТЭ. Показано, что самолет с гибридными двигателями имеет большую массу силовой установки, чем самолет с традиционными ТРДД. Поэтому полезная нагрузка у самолета с гибридными двигателями оказывается меньше, чем у самолета с традиционными двигателями, почти во всем диапазоне возможных дальностей полета. Но затраты на перевозку одной тонны груза на 1 км (транспортная эффективность) при этом оказываются ниже, чем у самолета с традиционными ТРДД на 15 -25%.

Увеличение дальности полета, переход от керосина к другим видам жидкого топлива, в частности к сжиженному природному газу, еще более увеличивают тарнспортную эффективность самолета с гибридными двигателями, что делает перспективным это направление развития ВРД для гражданской авиации.

Литература

[1] Скибин В.А., Яновский Л.С. Байков А.В., “Перспективы применения топливных элементов в авиационных двигателях ”, *Авиакосмическая техника и технология,* № 4. С. 41-46(2010)

[2] Warwick G., “Alternative View: Could Liquified Natural Gas Fuel and Hybrid – Electric Propulsion be the Future of Aviation?” *Aviation Week and Space Technology*, June 4/11, pp. 59-60 (2012)/

[3] A.V. Lukovnikov, O. D. Selivanov, P.A. Ryabov, Yu.A. Ezrokhi, S. M. Kalenski, “The hybrid propulsion systems for the advanced aircraft”, 4-PROPULSION, ICAS 2014_0820. Эл.диск ICAS Legal notes - ISBN: 3-932182-80-4 с материалами докладов. ICAS2014, September 7-12, 2014, St. Petersburg, Russia.

[4] Аверьков И.С., Байков А.В., Олесова Н.И., Яновский Л.С., Ведешкин Г.К., Свердлов Е.Д., Лебедев А.В., Варламова Н.И., Попов И.М. Пат. РФ № 2652842 «Авиационная силовая установка » (2018)

[5] Разносчиков В.В., “Системный анализ использования топлива в авиационных силовых установках ”, *Полет*. №4.,С. 28-33 (2008).

Пленочный электролит YSZ, полученный методом электронно-лучевого осаждения на несущем YSZ-NiO аноде ТОТЭ

А.Н. Бузынин[1], А.В. Кулебякин[1], Ю.Н.Бузынин[2], О.И. Хрыкин[2], А.И. Вьялков[3], В.В. Михалевич[1], Е.М. Белоусов[3], А.А. Демин[3], П.А. Юнин[2], Е.В. Скороходов[2]

[1]Институт общей физики им Прохорова РАН, 119991, Москва ул. Вавилова 38
[2]Институт Физики микроструктур РАН, ГСП-105, Н.Новгород, 603950
[3]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620017, Екатеринбург, ул. Академическая 20

YSZ electrolyte film obtained by electron beam deposition on YSZ-NiO SOFC anode

A.N. Buzynin[1], A.V. Kulebyakin[1], Yu.N.Buzynin[2], O.I. Khrykin[2], A.I. Vyalkov[3], V.V. Mikhalevich[1], E.M. Belousov[3], A.A. Demin[3], P.A. Yunin[2], E.V. Skorohodov[2]

[1]Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Moscow, Vavilov st. 38
[2]Institute for Physics of Microstructures of RAS, GSP-105, Nizhny.*Novgorod, 603950*
[3]Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, 620017, Yekaterinburg, Academicheskaya *st. 20*
e-mail: buzynin@lst.gpi.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.26

Газонепроницаемый тонкий плёночный электролит на пористом несущем электроде – идеальная основа ТОТЭ, работающего при пониженных температурах [1]. Однако, для получения такой структуры необходимо решить сложную задачу – осаждение тонкой плотной плёнки электролита толщиной в несколько микрон на поверхности пористого электрода, имеющую поры, сравнимые или превышающие по размерам толщину плёнки.

Целью данного исследования была разработка условий получения тонких (200 – 2000 нм) пленок фианита (YSZ), а также ZrO_2 частично стабилизированного оксидами Sc и Y [2], методом электронно-лучевого напыления на керамических пористых анодах Ni-YSZ, изготовленных различными производителями. Преимущества данного метода осаждения слоев обусловлены тем, что энергия электронного пучка подводится непосредственно к поверхности мишени. При этом температура может достигать 10000°C, что важно для осаждения тугоплавких соединений и материалов, в частности YSZ [3], а также для модификации поверхности пористого анода при ее обработке электронным лучом.

Осаждение пленочного электролита проводилось в вакуумной установке-**Amod-**производства-Angstrom Engineering Inc. (Канада). YSZ пленки толщиной 0.2-2мкм осаждались при низкой температуре (100°C) на пористых анодах YSZ-NiO, двух типов, изготовленных различными производителями (Китай, Россия). Рабочее давление в камере составляло $3\cdot10^{-6}$Торр, а скорость осаждения была равна 2А/сек. Полученные пленки YSZ исследовали с помощью методов оптической, электронной (Supra 50VP) микроскопии и рентгеновской дифрактометрии (Bruker D8 Discover). ЭМ изображения поверхности пористого анода (Екатеринобург), а также полученного на нем пленочного электролита YSZ толщиной 0,5 и 1,0 мкм приведены на рис 1.

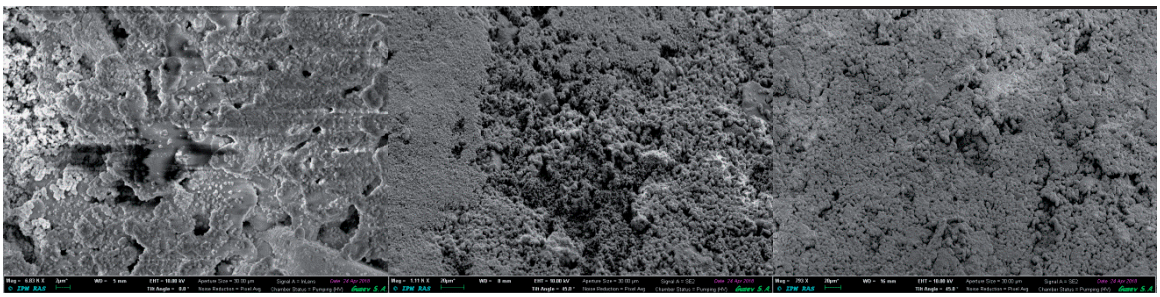


Рис. 1. ЭМ изображения поверхности анода(a) и пленочного электролита YSZ толщиной 0,5(b) и 1,0 мкм(c).

Поверхность анода характеризуется высокой сильно развитой неоднородностью и большой шероховатостью поверхности (до нескольких мкм). Это обстоятельство приводит к сильной неоднородности и получаемых пленок электролита, хотя можно отметить улучшение поверхностной однородности пленки с ростом ее толщины. Спектры XRD керамического анода, полученные на дифрактометре Bruker D8 Discover приведены на рис 2.

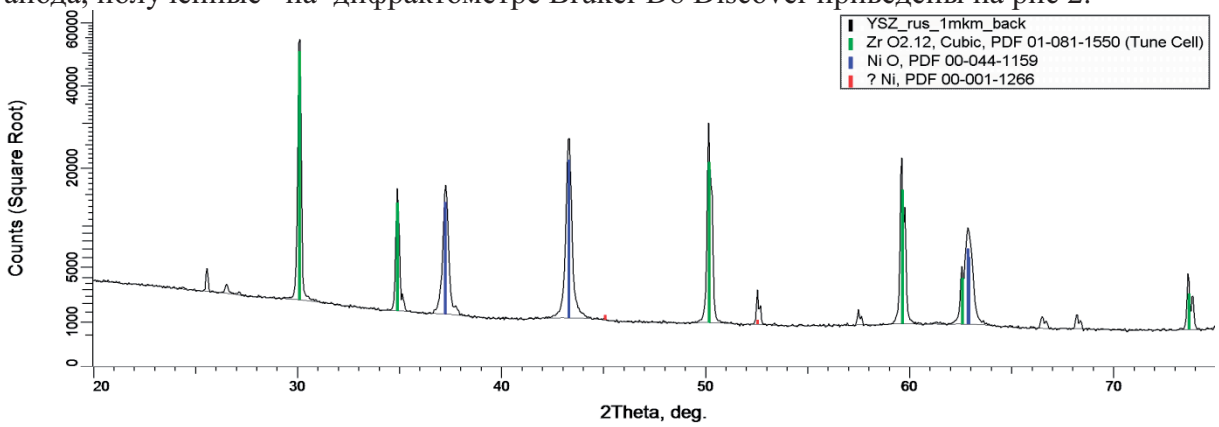


Рис.2. Подложка (Екатеринобург). Видны кубический YSZ и NiO.

В пленке YSZ толщиной 1 мкм (рис 3) видны пики 2 фаз – тетрагонального YSZ (пики «двоятся») и NiO. Количественная оценка по относительным интенсивностям и корундовым числам – 60% YSZ и 40% NiO, а оценка размеров кристаллитов по ширине пиков – 45 нм для обеих фаз.

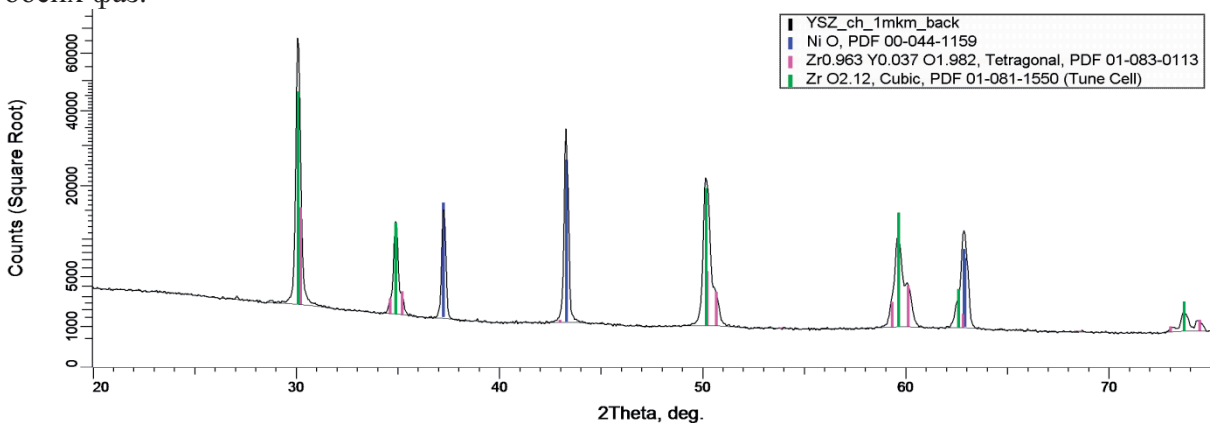


Рис3.XRD пленки YSZ толщиной 1 мкм на анодной подложке (Екатеринобург).

Видны кубический YSZ и NiO. Спеченная керамическая матрица YSZ + Al_2O_3 покрыта NiO. Пористость около 40 об.%. Состав образца 75,5 мас.% YSZ (кубический, т.е. полностью стабилизированный диоксид циркония), 9,5 мас.% Al_2O_3, 15 мас.% NiO. Грубая количественная оценка по относительным интенсивностям и корундовым числам примерно такая же, как у китайских подложек – 60% YSZ и 40% NiO. Грубая оценка размеров кристаллитов по ширине пиков отличается – 55 нм для YSZ и 35 нм для NiO. На следующем рисунке представлены ЭМ снимки анодной подложки (Китай) , а также спектры XRD пленок YSZ толщиной 0,5 и 1,0 мкм, полученных на ней при аналогичных условиях роста.

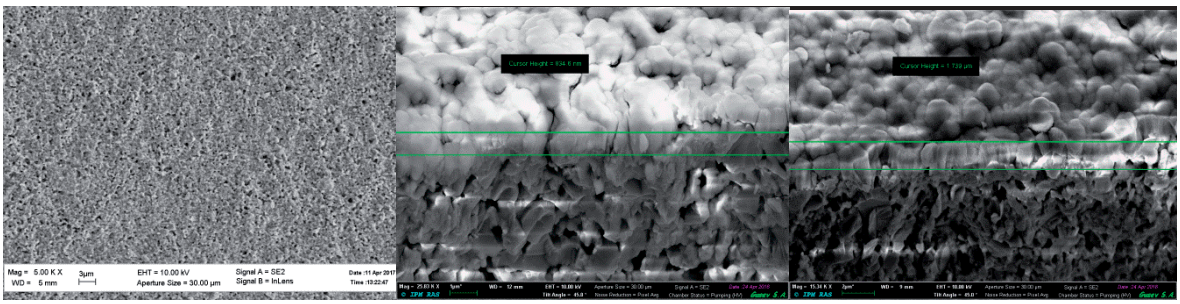


Рис 4. ЭМ изображения поверхности анода (Китай) (a) и пленочного электролита толщиной 0,5(b) и 1,0 мкм(c).

Поверхность анода достаточно однородная. Пористость такой подложки составляет порядка 40% при размерах пор от сотен нанометров до нескольких микрон (рис 4a). На поверхности такого анода получены достаточно плотные пленки электролита YSZ, пористость которых заметно снижается при повышении ее толщины(рис 4b,c).

На спектрах XRD пленки YSZ толщиной 1 мкм (рис. 5) видно пики 3 фаз – тетрагонального YSZ (пики «двоятся»), и кубического YSZ, а также NiO. Напомним, что в пленках на подложках первой серии (Екатеринбург) тетрагональная фаза отсутствует.

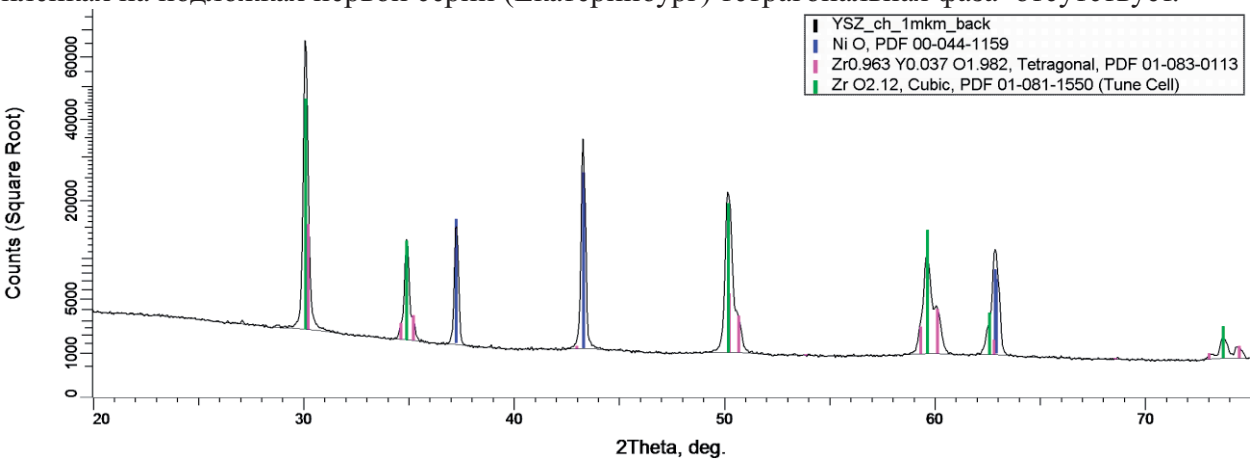


Рис5. Спектры XRD пленки YSZ толщиной 1 мкм.

Литература

[1] H. Yokokawa, Chapter 2. Overview of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells «Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells», *Springer Science*, New York, pp. 17-43 (2009)

[2] Е.А. Агаркова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, Н.Ю. Табачкова «Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия» *Неорганическая химия,* т. 55, № 7, с. 1–7 (2019)

[3] A.N. Buzynin, Yu.N. Buzynin, and V.A. Panov «Applications of Fianite in Electronics», *Advances in OptoElectronics*, Article ID 907560, p. 1-23 (2012) http://www.hindawi.com/journals/aoe/2012/907560/

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

Н.В. Деменева, О.В. Пикалов, Д.В. Матвеев, Ю.С. Федотов, 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, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin

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

e-mail: ladyn@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.28

Токовые коллекторы или интерконнекторы являются неотъемлемой частью повторяющегося блока батареи твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), так как обеспечивают токосъем, разделение газовых пространств воздушной и топливной атмосфер, а также равномерность распределения рабочих газов по электродам.

Ферритные нержавеющие стали с содержанием хрома более 16% рассматриваются в качестве материалов токовых коллекторов, поскольку значения коэффициентов теплового расширения (КТР) таких материалов совпадают с КТР твердых электролитов ТОТЭ. В частности, специально для ТОТЭ были разработаны ферритные стали марок Crofer 22 APU(H) (VDM, Германия), ZMG(Hitachi, Япония) с содержанием хрома 22-24%, фактически полностью очищенные от нежелательных примесей Al, Si. Существенным недостатком таких материалов является высокая стоимость. Подробные исследования данных материалов в рабочих условиях ТОТЭ показали, что такие материалы не могут использоваться без защитных покрытий, так как оксидная пленка, образующаяся на поверхности нержавеющих сталей в процессе работы при 800 - 850°C в окислительной атмосфере катодной камеры состава $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$, приводит росту сопротивления токовый коллектор-катод и отравлению материала катода вследствие испарения хрома с образования в катодной камере летучих соединений CrO_3 , $CrO_2(OH)_2$ [1-2].

Ранее нами было показано, что нанесение на Crofer 22 APU(H) защитных никелевых покрытий позволило предотвратить образование резистивной хромистой пленки на поверхности стального токового коллектора в контакте с $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ катодом и обеспечить рекордно низкие значения удельного поверхностного сопротивления в течение 30000 часов без деградации [3]. Поэтому целью данной работы было провести сравнительные исследования влияния защитных никелевых покрытий на удельное поверхностное сопротивление токовых коллекторов из хромистых сталей марок 08Х18Т1 и AISI 430 с содержанием хрома 16-18% в условиях катодной камеры ТОТЭ.

Исследования удельного поверхностного сопротивления $\rho_{ASR}(t)$ перехода токовый коллектор-катод проводили в симметричных измерительных ячейках «токовый коллектор | $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ катод | токовый коллектор» на воздухе при 850°C,

постоянной токовой нагрузке 0.5 А/см^2. Никелевые покрытия толщиной 20-60 мкм наносили на образцы токовых коллекторов толщиной 1.5-2 мм электроосаждением в импульсном режиме с последующих диффузионным вакуумным отжигом [3].

На рисунке 1 (а) представлены графики зависимостей величин $\rho_{ASR}(t)$ для стали 08Х18Т1 с различными толщинами покрытий.

Как видно из рисунка 1, нанесение защитного покрытия позволило значительно снизить электросопротивление перехода по сравнению с образцом без покрытия. Значительный рост сопротивления 08Х18Т1 к окончанию испытаний вплоть до 590 мОм см^2 определяется ростом окалины на поверхности стали из Cr_2O_3,$(Cr,Mn)_3O_4$, а резкие скачки сопротивления связаны, с нарушением механического контакта и уменьшением его площади из-за отслоения. В течение 750-920 часов сопротивление $\rho_{ASR}(t)$ перехода «08Х18Т1 с никелевым покрытием – LSM катод» только уменьшалось и к окончанию испытаний составляло 18-80 мОм см^2. Чем больше толщина Ni покрытия, тем медленнее спадает зависимость. Такое же поведение наблюдалось для Crofer 22 APU с Ni покрытиями. Уменьшение сопротивления связано с изменением состава покрытия в процессе окисления в условиях катодной камере вследствие взаимной диффузии Ni и компонентов стали с образованием слоя проводящих оксидов на основе магнетита, который обеспечивает минимальные значения $\rho_{ASR}(t)$ и препятствует диффузии хрома к поверхности [4]. Бóльшее содержание в стали 08Х18Т1 титана <1% по сравнению с

а) б)

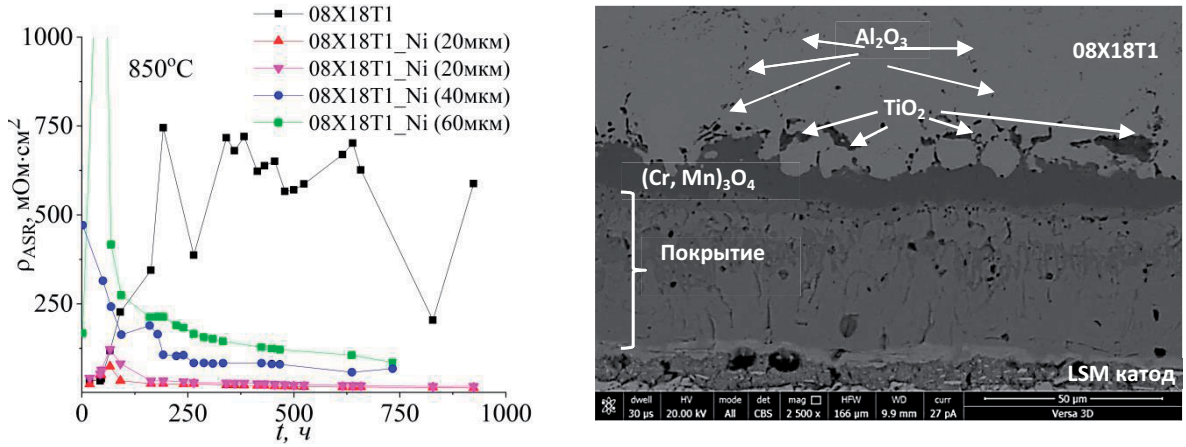


Рисунок 1.а) Зависимость удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор из 08Х18Т1 с Ni покрытием - $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5А/см^2 на воздухе при 800-850°С. б) Электронно-микроскопическое изображение с элементным анализом поперечного сечения перехода 08Х18Т1 | Ni покрытие после токовых испытаний в течение 750 ч.

Crofer 22 APU(H) (<0.2%), а также <0.1% алюминия, привело к образованию под поверхностью хромистой окалины на расстоянии ~10 мкм островков из TiO_2, а также выделению по границам зерен сетки “точек” из Al_2O_3.

Нанесение защитного покрытия позволило существенно уменьшить сопротивление, а также поменять вид зависимости $\rho_{ASR}(t)$ перехода «AISI 430 с никелевым покрытием – LSM катод». К окончанию испытаний(3800 ч) сопротивление переходов с покрытиями составляло 60-120 мОм см^2, в отличие от образца без покрытия: 640 мОм см^2. Согласно элементному анализу методом вторичной ионной масс-спектрометрии под оксидной хромистой пленкой присутствует SiO_2 в виде тонкого сплошного слоя толщиной до 2 мкм, а также на границах зерен феррита на глубине до 100 мкм от поверхности, что,

а) б)

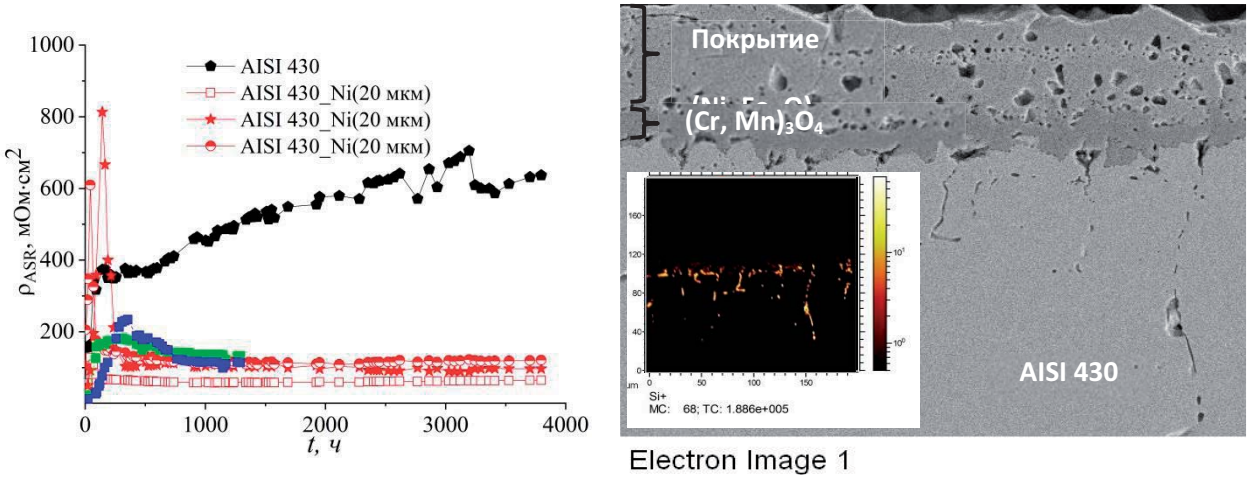


Рисунок 2. а) Зависимость удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор-катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5А/см^2 на воздухе при 800-850°С для стали AISI 430(б) с защитными никелевыми покрытиями и без покрытий. б) Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения перехода AISI 430 | Ni и карта распределения кремния после токовых испытаний в течение 3800 ч.

по- видимому, увеличивает ρ_{ASR} переходов «AISI 430 с никелевым покрытием – LSM катод» почти на порядок по сравнению с Crofer 22APU[4].

Литература

[1] Jeffrey W. Fergus, «Metallic interconnects for solid oxide fuel cells» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 397 (1-2), pp. 271-283 (2005).

[2] Z. Yang, G. Xia, G.D. Maupin J.W. Stevenson «Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process» *Surf. Coat. Technol.,* vol. 201, pp.4476–4483 (2006).

[3] Ледуховская Н.В., Струков Г.В., Бредихин С.И. Пат. РФ № 2465694, «Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения», Бюл. № 30, 8 с.(2012).

[4] N.V. Demeneva, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, «Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors», *Materials Letters*, vol.240, pp. 201-204 (2019).

Стабильность и функциональные свойства перовскитов $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ как катодных материалов ТОТЭ

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

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

Stability and functional properties of $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ as SOFC cathode materials

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

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.38

В настоящее время перовскитоподобные твердые растворы $(Ln,A)FeO_{3-\delta}$, где Ln и A - катионы редкоземельного и щелочноземельного металлов соотвественно, находят широкое применение в качестве компонентов электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для генераторов кислорода и катализаторов окисления. Полифункциональность данных материалов обусловлена высокой электронной проводимостью оксидов в сочетании с высокой подвижностью ионов кислорода и хорошей кинетикой межфазного кислородного обмена, а также умеренным значением коэффициентов термического расширения (КТР). Допирование ферритов никелем позволяет увеличить уровень электропроводности и, как следствие, эффективности катодов на их основе. Например, электрохимическая ячейка с катодом на основе $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ продемонстрировала при 1023 К удельную мощность свыше 700 мВт/см^2 [1]. Состав $PrBaFe_{1.6}Ni_{0.4}O_{6-\delta}$ был испытан в качестве электрода для симметричных ТОТЭ, где катод и анод сделаны из одинаковых материалов; мощность такой ячейки составила 50 мВт/см^2 при 923 К [2]. Настоящая работа посвящена исследованию оксидной системы $(Pr,Ba)(Fe,Ni)O_{3-\delta}$ и анализу химической стабильности в различных атмосферах и в контакте с традиционными твердыми электролитами, транспортных, электрохимических и термомеханических свойств выбранных материалов данной системы.

Синтез $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) был проведен глицин-нитратным методом; детали синтеза подробно описаны ранее [3]. Финальный отжиг порошков проводили при 1500-1600 К на воздухе. С помощью рентгенографических исследований было установлено, что предел растворимости никеля соответствует x=0.4. При x=0-0.1 материалы имеют катион-разупорядоченную структуру кубического перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, а дальнейшее увеличение концентрации никеля приводит к образованию тетрагональной фазы (пр. гр. P4/mmm). Термическое расширение керамических образцов определяли дилатометрическим методом на установке Linseis L75VS1400 при 300-1370 К. Введение никеля в подрешетку железа сначала приводит к росту КТР от 22.3×10^{-6} К$^{-1}$ до 25.0×10^{-6} К$^{-1}$ в интервале x=0-0.1, а затем к его уменьшению до 21.6×10^{-6} К$^{-1}$ при x=0.4.

Удельную электропроводность измеряли на воздухе стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе. Проводимость проявляет полупроводниковый характер при 373-773 К, но уменьшается с ростом температуры свыше 773 К. Такое поведение характерно для большинства перовскитоподобных

ферритов-никелатов и связано с выходом кислорода из решетки. При этом замещение железа никелем приводит к немонотонному росту проводимости как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области. Максимальный уровень электропроводности (50–120 См/см) при рабочих температурах ТОТЭ обнаружен для состава с максимальным содержанием никеля, $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$. Для данного материала были измерены электропроводность и коэффициент Зеебека в широком диапазоне парциальных давлений кислорода ($p(O_2)$), варьированного от 10^{-20} до 0.5 атм, при 973-1223 К. В окислительной области ($p(O_2)=10^{-5}$-0.5 атм) с уменьшением $p(O_2)$ происходит уменьшение электропроводности, что характерно для электронной проводимости *p*-типа. Затем в области средних $p(O_2)$ наблюдается платоподобное поведение проводимости с резким её падением и дальнейшем ростом в восстановительной области (рис. 1). По данным рентгенографического анализа, переход к плато связан с началом фазового разложения.

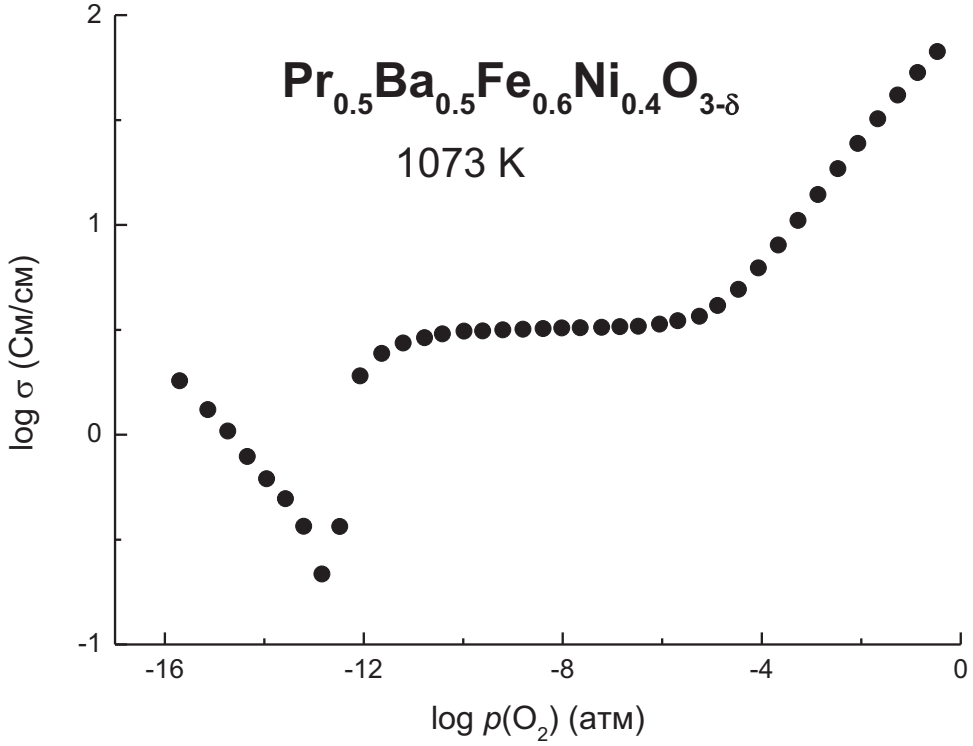


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от парциального давления кислорода

Реакционную способность $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$ по отношению к традиционным твердым электролитам ТОТЭ и материалам защитных подслоев (8YSZ, GDC, LSGM и $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$) оценивали методом контактных отжигов спрессованных смесей. Для этого исходные порошки $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$ и избранных электролитов тщательно перемешивались в агатовой ступке в весовом соотношении 1:1. Затем для улучшения механического контакта между исследуемыми материалами перетертую смесь прессовали при 100-200 МПа и отжигали при 1473 К в течение 100 часов на воздухе. После отжига спеченные образцы растирали в порошок и проводили РФА. Используя РФА, была также дополнительно проведена оценка фазовой стабильности в атмосфере Ar ($p(O_2)=10^{-4}$ атм, 1223 К).

Электрохимическую активность катодов оценивали трех-электродным способом на ячейках с твердым электролитом $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$. В качестве рабочего электрода использовался $Pr_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta}$, как материал с наименьшим КТР и высокой электропроводностью, и защитным подслоем из $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$.

Поляризационное сопротивление катодной системы не превышало 0.9 Ом×см^2 при плотности тока 120 mA×см$^{-2}$ в воздушной атмосфере при 1073 К.

Работа была выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] R. Spotorno, P. Piccardo, R. Costa, F. Han, G. Schiller, “$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ as Cathode Contacting Material: Effect on Anode Supported Cell Performances.”, *ECS Trans.*, vol.78, N1, pp.1689-1699 (2017).

[2] Y. Chen, Zh. Cheng, Y. Yang, Q. Gu, D. Tian, X. Lu, W. Yu, B. Lin, “Novel quasi-symmetric solid oxide fuel cells with enhanced electrochemical performance.”, *J. Power Sources*, vol.310, pp.109-117 (2016).

[3] А.И. Иванов, В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $PrBaFe_{1.2}Ni_{0.8}O_{5+\delta}$.”, *Электрохимия*, т.54, №6, с.615–622 (2018).

Эффективность использования змеевикового теплообменного контура в баллоне с Me-H

К.В.Агапов[1], Д.О.Дуников[2]

[1]*НИУ МЭИ, 111250, Москва, Красноказарменная, 14*
[2]*ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2*

Efficiency of using a coiled-tube heat exchanger in tank with Me-hydride

K.V.Agapov[1], D.O.Dunikov[2]

[1]*NRU Moscow Power Engineering Institute, 111250, Moscow,* Krasnokazarmennaya, 14
[2]*Joint Institute of High Temperature RAS, 125412, Moscow. Ijorskaya, 13, b. 2*

e-mail: agapovkv@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.73

В данной работе рассматривается возможность использования системы с абсорбированным водородом для питания энергоустановки на топливном элементе. Потому что наряду с использованием топливных элементов, как альтернативных источников электроэнергии, встаёт вопрос о получении и хранении водорода. Одним из интересных и относительно безопасных способов является хранение водорода в структуре металлической решётки.

Основной выбор водородного направления в энергетике можно объяснить следующим:

1) Уменьшение вредного воздействия на окружающую среду и на выбросы в частности. Выхлоп от топливных элементов представлен лишь водой/ водяным паром и диоксидом углерода;
2) Поиск альтернатив для уменьшения потребления ископаемых ресурсов.

Характеристики порошка показаны в таблице 1; на Рис. 1 графики абсорбции и десорбции используемого водорода.

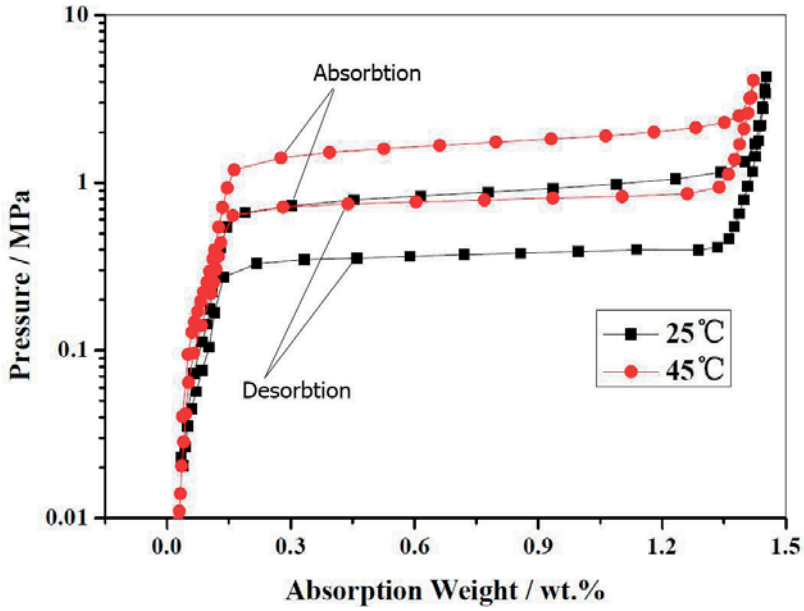


Рис. 1- Кривые абсорбции и десорбции водорода при температуре 25 °C, 45 °C для сплава $La_{0.85}Ce_{0.15}Ni_5$.

Таблица 1. Характеристики используемого металлогидрида.

Металлогидрид	Основной состав			Примеси				
	La	Ce	Ni	Fe	Zn	Ca	Mg	O
Сплав AB5	24.1±1.5	8.1±1.5	67.8±1.5	<0.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.08

До процесса засыпки металлогидрида в баллон и его активации, внутрь баллона был установлен змеевик из нержавеющей стали. По данному теплообменному аппарату движется теплоноситель, который в зависимости от условий может как обогревать металлогидрид, так и забирать тепло с него. Площадь теплообменной поверхности составляет 0,06 м^2, при этом змеевик по расстоянию занимает ~70 % от всей высоты баллона.

Для процесса контроля температуры и исследования процессов эффективности абсорбции, десорбции водорода, внутрь баллона были установлены 4 термопары. Термопара *T1* была установлена в область, не охваченную теплообменником. Термопара *T2* находится на небольшом отдалении от теплообменника. Оставшиеся термопары *T3*, *T4* установлены уже в непосредственной близости от теплообменника.

Таким образом в работе приводится сравнения по изменению температуры во время работы.

В качестве потребителя водорода был выбран твёрдополимерный топливный элемент В качестве источника водорода для заправки металлогидридного баллона был выбран стандартный баллон с сжатым водородом (150 атм, 40 л). Результаты оригинальных экспериментов по разряду и заряду интерметаллического соединения показаны на Рис. 2-3.

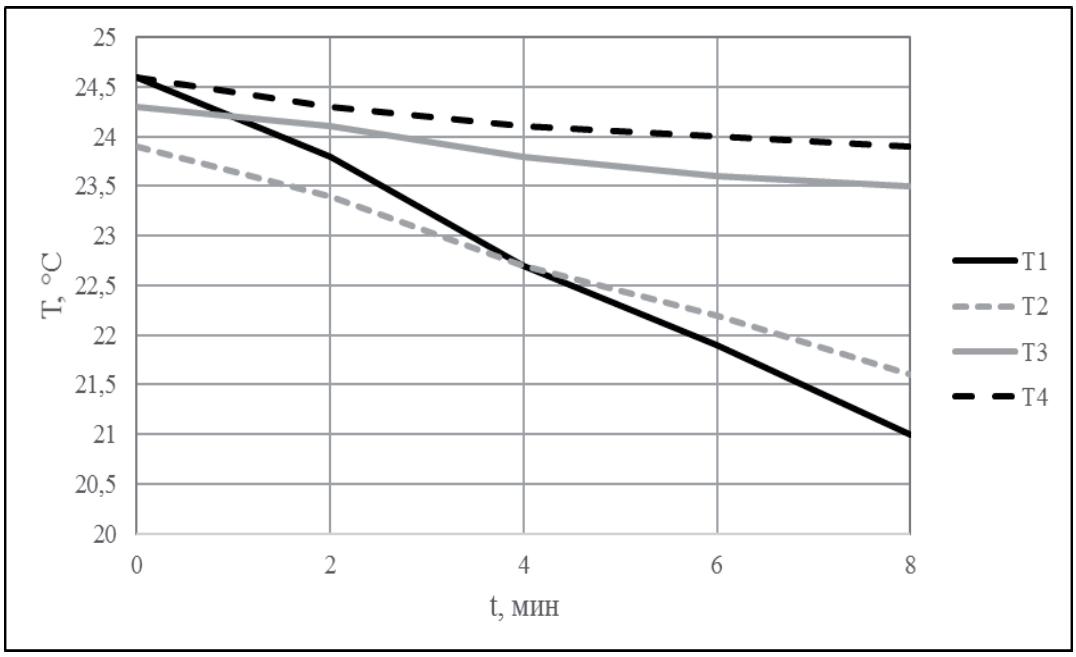


Рис. 2 – График изменения температур металлогидрида в баллоне при разряде, где при t=0 принимаем условно стационарный режим теплообмена.

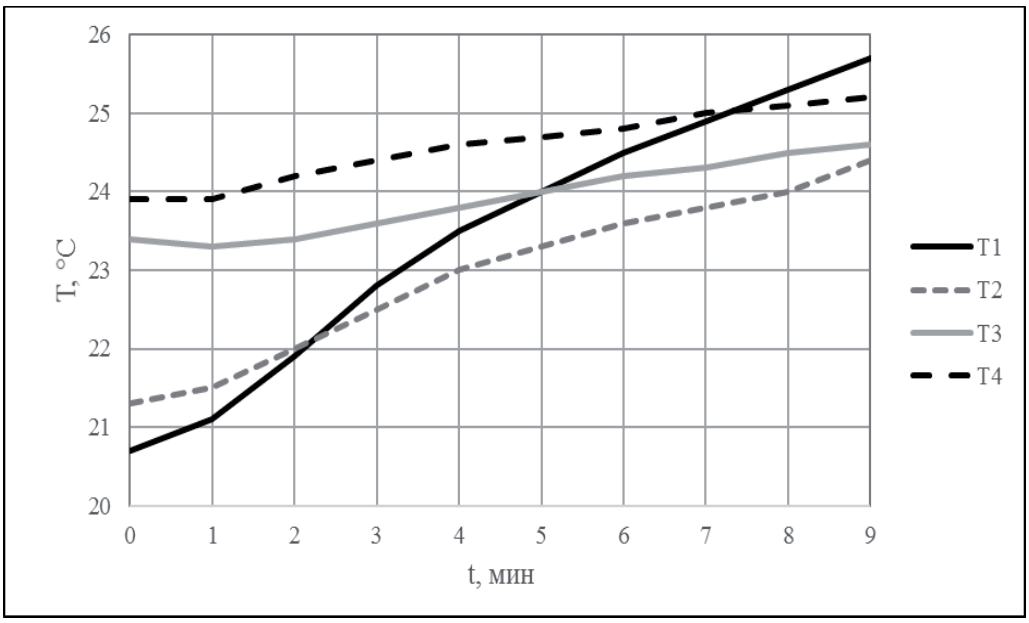


Рис. 3 – График изменения температур металлогидрида в баллоне при заряде.

Из полученных результатов заметно, что самый быстрый нагрев и охлаждение начинается в той области баллона, до которой не достаёт змеевик. В остальных вариантах кривые имеют небольшую ΔT. В таком случае можно выразить как положительный результат работы, и теплообменник эффективно работает вкупе с металлогидридом.

Влияние состава и свойств исходных материалов на структурные и механические характеристики несущих анодных подложек для ТОТЭ планарной геометрии

Е.А.Агаркова[1], О.Ю.Задорожная[3], И.Н.Бурмистров[1,2], Ю.К. Непочатов[3], С.И.Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер, д.9
[3]АО «НЭВЗ-Керамикс», 630049, Новосибирск, Красный пр-т, д.220

Influence of content and properties of raw materials on structure and mechanical properties of support anode for planar SOFC

E.A.Agarkova[1], O.Yu.Zadorozhnaya[3], I.N.Burmistrov[1,2], Yu.K.Nepochatov[3], S.I.Bredikhin[1,2]

[1]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky per., 9
[3]NEVZ-Ceramics, JSC, 630049, Novosibirsk, Krasnyi pr., 220

e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.8

Одной из перспективных технологий планарных и трубчатых твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются ТОТЭ с несущим анодом. Снижение толщины мембраны анионного проводника за счет переноса механических нагрузок на анодную подложку позволяет существенно снизить полное внутреннее сопротивление ячейки, что приводит к увеличению плотности снимаемой мощности даже при снижении рабочей температуры электрохимического устройства.

В анод-поддерживающих твердооксидных топливных элементах анодный электрод выполняет не только функцию окисления топлива, но и несет основные механические нагрузки. Кроме того, важным параметром является пористость несущей подложки: наличие развитой сети магистральных пор снижает газовое сопротивление и улучшает транспорт реагентов к электрохимически активной зоне анодного электрода.

В данной работе проводились исследования с целью разработки технологии создания поддерживающих анодных подложек для ТОТЭ планарной геометрии. Для изучения зависимости структуры и механических характеристик композитных анодных подложек от температуры спекания и исходных материалов были изготовлены керамические пластины состава NiO/10Sc1CeSZ=60/40 масс.% с различным содержанием рисового крахмала в качестве порообразователя (0, 10 и 20 масс.%). Пластины были изготовлены методом литья на движущуюся ленту [1,2]. В качестве органической основы суспензии использовалась азеотропная смесь растворителей (метилэтилкетон и изопропиловый спирт), для обеспечения связности и пластичности «сырой» ленты использовались поливинилбутираль (связующет), полиэтиленгликоль (пластификатор). Суспензия также содержала рыбий жир, который обеспечивал высокую дисперсность системы. Финальный отжиг пластин проводился при температурах 1250, 1300 и 1350°С. СЭМ-изображения поперечных сечений анодных подложке для некоторых образцов представлены на рисунке 1.

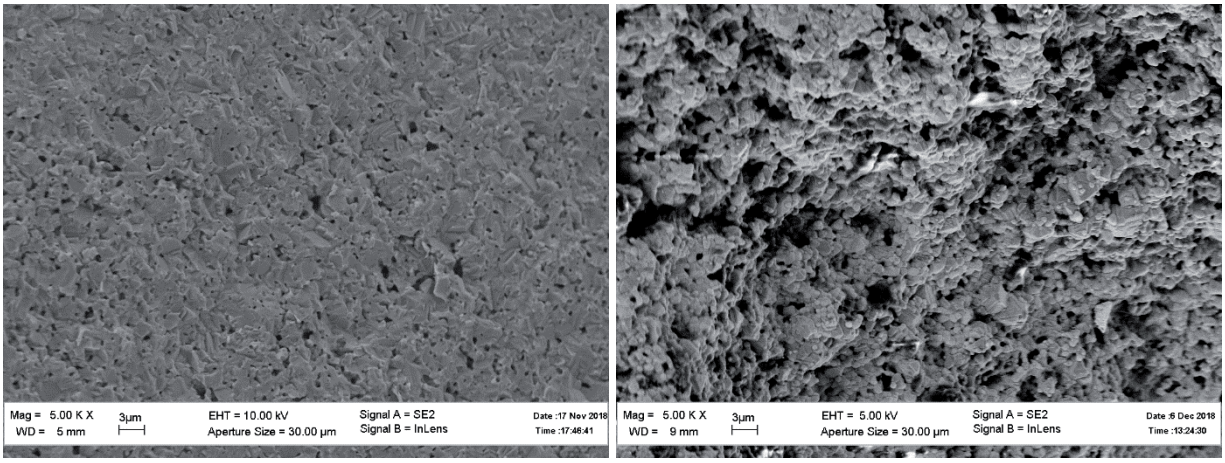


Рисунок 1. СЭМ-изображения поперечного сечения. Слева: содержание крахмала 0 масс.%, температура отжига 1350°С, справа: содержание крахмала 20 масс.%, температура отжига 1350°С

Механические характеристики оценивались с помощью метода трехточечного изгиба. Пример нагрузочной кривой и точки, отвечающие предельным значения нагрузки и прогиба изображены на рисунке 2. В таблице 1 приведены усредненные по сериям образцов данные расчетов механических испытаний.

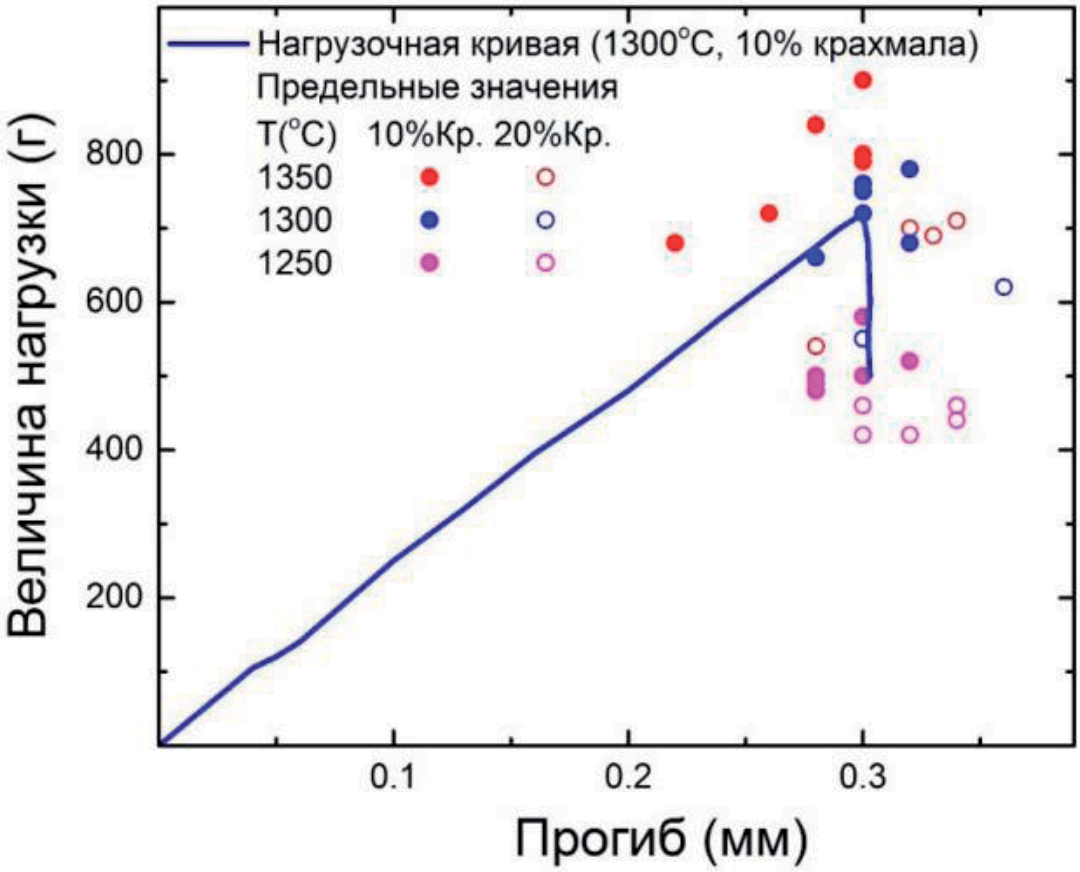


Рисунок 3. Пример нагрузочной кривой (1300°С, 10 масс.% крахмала) и точки, отвечающие предельным значениям нагрузки и прогиба для образцов с содержанием крахмала 10 масс.% (закрашенные символы) и 20 масс.% (пустые символы), полученные при температурах 1350°С (красные), 1300°С (синие) и 1250°С (сиреневые)

Таблица 1. Данные расчетов механических испытаний и расчета кажущейся плотности

Температура спекания, °C	1350		1300		1250	
Содержание крахмала, %	10	20	10	20	10	20
Толщина, мкм	440	445	440	430	470	490
Средняя величина предельного прогиба, x, мм	0,276	0,275	0,300	0,330	0,293	0,323
Погрешность предельного прогиба, мм	0,029	0,089	0,014	0,037	0,015	0,018
Средняя величина предельной прочности, σ, МПа	318	239	289	244	178	143
Отклонение предельной прочности, МПа	12	33	7	10	5	2
Среднее отношение предельной прочности к максимальному прогибу, σ/x, МПа/мм	1151	871	952	739	609	442
Кажущаяся плотность, %	76	71	72	69	63	57

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Увеличение массового содержания крахмала приводит к пропорциональному росту крупной (Ø ~ 3-5 мкм) пористости, и при 20 масс.% крахмала в исходной смеси пористость приготовленной подложки достигает значений (30-40 %) достаточных для применения пластин в качестве подложек для анод-поддерживающих МЭБ ТОТЭ. При этом, увеличение содержания крахмала в исходном композите ожидаемо приводит к ухудшению механических характеристик анодной подложки;
- Повышение температуры отжига приводит одновременно к росту размера отдельных зерен, снижению доли мелкой (Ø < 0.5 мкм) пористости и улучшению межзеренного контакта, что проявляется существенным улучшением механических характеристик анодных подложек. Стоит отметить, что увеличение размера зерна, в свою очередь, снижает плотность трехфазной границы, необходимой для эффективного протекания реакции окисления топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] Е.А. Агаркова, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, О.Ю. Задорожная, Д.В. Яловенко, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин, “Трехслойные мембраны анионного проводника производства АО "НЭВЗ-Керамикс" для планарных ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение”, *Электрохимия*, на рецензии (2019)

[2] O.V. Tiunova, O.Yu. Zadorozhnaya, Yu.K. Nepochatov, I.N. Burmistrov, I.E. Kuritsina, S.I. Bredikhin, “Ceramic Membranes Based on Scandium-Stabilized ZrO2 Obtained by Tape Casting Technique”, *Russ. J. Electrochem.*, vol. 50, No. 8, pp.719-724 (2014)

Контактный керамический клей для катодного электрода ТОТЭ

Е.А.Агаркова, И. Н.Бурмистров, А.И.Иванов, Д.В.Матвеев, С.И.Бредихин

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

Contact ceramic glue for SOFC cathode

E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, A.I.Ivanov, D.V.Matveev, S.I.Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2

e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.74

Батарея на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) представляет собой сборку из чередующихся керамических пластин – мембранно-электродных блоков (МЭБ) [1-3] и металлических токовых коллекторов, в основные функции которых входят распределение газовых смесей по площади электродов, а также токосъем. Для организации токосъема необходимо обеспечить надежный электрический контакт между электродами МЭБа и контактными поверхностями биполярных и концевых токовых коллекторов. Контакт между анодным электродом и коллектором достигается путем прижима контактных никелевых сеток. Для уменьшения контактного сопротивления на анодном электроде также используются проводящие клеи на основе металлов. Для обеспечения контакта между катодным электродом и коллектором такой подход не применим в связи с быстрым окислением контактных сеток в воздушной атмосфере при высокой температуре. Контактные пасты на основе проводящих керамик, в свою очередь, не обладают таким недостатком и позволяют обеспечить надежный контакт в условиях катодной камеры ТОТЭ.

Материал контактного клея для катодной камеры ТОТЭ, наряду с высокой электропроводностью, должен быть химически и термомеханически совместим с материалами катода и биполярной пластины ТОТЭ. Таким требованиям удовлетворяют материалы на основе манганита лантана стронция (LSM), широко используемые в качестве катодных материалов для ТОТЭ. Стоит отметить, что контактный клей также должен соответствовать технологическим процессам и режимам изготовления батареи ТОТЭ. Поскольку батареи ТОТЭ герметизируется стеклом в температурном интервале 930-950°C, в качестве катодного клея необходимо применять материал, формирующий проводящий контакт при температурах не выше 950°C, что существенно ниже характерных температур спекания катодных электродов на основе LSM (~1100°C).

Синтез однофазных высокодисперсных порошков состава $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM) и $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0,97}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM-d) проводили глицин-нитратным методом. В качестве исходных компонентов, содержащих катионы целевого материала, были взяты: $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (х.ч.), $Sr(NO_3)_2$ (ч.д.а.) и $Mn(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$ (ч.д.а.). Соли металлов в необходимых количествах растворялись в дистиллированной воде с добавлением глицина (х.ч.) в качестве комплексообразующего агента и восстановителя для осуществления реакции горения. Полученная смесь интенсивно перемешивалась на магнитной мешалке при умеренном нагревании до полной гомогенизации среды. Затем при упаривании и последующем воспламенении смеси получали мелкодисперсный порошок, который прокаливали при 700°C с изотермической выдержкой в течение 5 часов на воздухе для удаления углерод-содержащих остатков и формирования однофазного материала материала. Отжиг проводился при температуре 750°C, снижение температуры до 700°C

приводит к тому, что в РФА-спектре синтезируемого материала появляются слабые рефлексы не вошедших в структуру Mn_2O_3 и $SrCO_3$. После синтеза часть полученных материалов размалывали в планетарной мельнице в этаноле с использованием керамических мелящих тел диаметром 5 мм, со скоростью 600 об/мин на протяжении 300 и 600 мин. В качестве основы для контактной пасты использовали смесь поливинилбутираля, толуола и бутанола.

Испытания электропроводящих свойств керамического клея проводились на воздухе в температурном интервале 600-950°С при нагреве и охлаждении с шагом 50 °С. Перед охлаждением образцы выдерживали в течение 2 часов при максимальной температуре. На рисунке 1 приводятся результаты измерения удельного сопротивления: пунктирные линии изображают значения, полученные при охлаждении образца после выдержки на максимальной температуре. В таблице 1 приведены исследуемые составы и их характеристики.

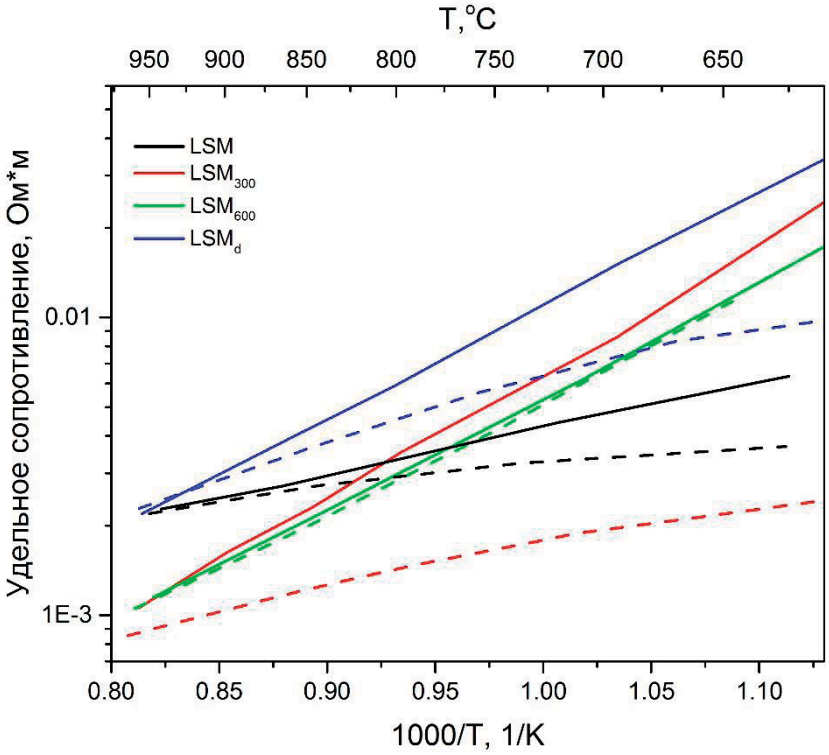


Рисунок 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов катодного клея до (сплошная линия) и после (прерывистая линия) спекания при температуре 950°С

Таблица 1. Характеристики исследуемых составов

	Состав	Режим помола, мин.	Энергия активация после спекания, эВ	Удельное сопротивление при 850°С после спекания, Ом×см
LSM	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$	------	0,19	0,27
LSM_{300}	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$	300	0,27	0,12
LSM_{600}	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$	600	0,74	0,19
LSM_d	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0,97}MnO_{3\pm\delta}$	-------	0,49	0,36

Как видно из рисунка, максимальные значения удельного сопротивления при температуре 850 °С получены для образцов контактного клея на основе не активированных стехиометрического (LSM) и А-дефицитного (LSM_d) порошков. Низкие электропроводные свойства могут быть связаны со слабым межзеренным контактом по причине сильной агломерированности материала после синтеза. Перемол в течение 300 минут приводит к заметному снижению удельного сопротивления контактного клея (LSM-300). Изменение удельного сопротивления после выдержки на максимальной

температуре, а также изменение наклона температурной зависимости удельного сопротивления клея на основе LSM-300 свидетельствует о спекании порошка контактного клея в керамический компакт, что подтверждается результатами электронной сканирующей микроскопии. В свою очередь, выдержка при температуре 950 ^{o}C контактного клея на основе порошка LSM-600 не приводит к его спеканию.

На рисунке 2 приводятся РФА спектры порошков LSM, LSM-300 и LSM-600. Как можно видеть из рисунка, перемол исходно однофазного порошка LSM приводит к появлению на РФА спектре дополнительных рефлексов, отвечающих фазам $Sr(OH)_2$ и $MnCO_3$. Увеличение времени помола приводит к росту доли примесных фаз, препятствующих спеканию контактного клея при температурах < 950 ^{o}C.

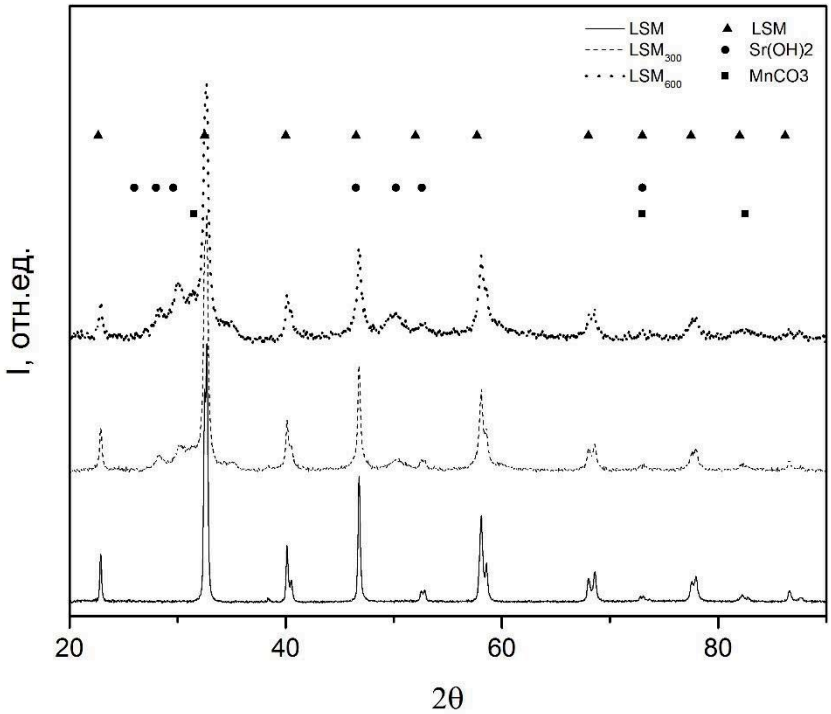


Рисунок 2 – РФА спектры исходного и подвергнутого активации в планетарной мельнице порошков LSM

Таким образом, наилучшие результаты показал контактный клей на основе порошка стехиометрического манганита лантана-стронция, предварительно активированного перемолом в течение 300 минут. Выдержка при температуре 950 ^{o}C приводит к спеканию порошка LSM-300 в керамику, что позволяет сформировать надежный электрический контакт в условиях катодной камеры ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] Ю.С. Федотов, Д.Б. Смирнов, П.А. Воробьев, В.В. Хартон, С.И. Бредихин, «Макроскопическое моделирование процессов переноса в планарных твердооксидных топливных элементах: оценка критических факторов», Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» №20 (160), с.26-37 (2014)

[2] 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, No.8, pp.873-879 (2017)

[3] N. Demeneva, D. Matveev, V. Kharton, and S. Bredikhin “Interdiffusion and Charge Transport Across Surface-Modified Current Collectors in Planar SOFCs”, *ECS Trans.*, vol.68, iss.1, pp.1707-1713(2015)

Исследование кинетики электродных процессов совместным применением методов импедансной спектроскопии и изотопного обмена

Е.П. Антонова, А.В. Ходимчук, Е.С. Тропин, А.С. Фарленков, М.В. Ананьев

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

Electrode kinetics study by coupled impedance spectroscopy and oxygen isotope exchange method

E.P. Antonova, A.V. Khodimchuk, E.S. Tropin, A.S. Farlenkov, M.V. Ananyev

Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Ekaterinburg, Akademicheskaya, 20

e-mail: antonova_ek@list.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.75

Одно из активно развиваемых направлений в области альтернативной энергетики связано с разработкой твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Современные требования, предъявляемые к ТОТЭ, предполагают снижение температуры их эксплуатации с 900–1000 °C до умеренно высоких температур 500–800 °C. Один из путей решения этой задачи связан с созданием и применением высокоактивных электродов, способных выдавать приемлемые характеристики в данном температурном интервале. В связи с этим, вопросы, касающиеся понимания кинетики протекания токообразующих процессов на электродах являются крайне важными для перспектив практического применения этих материалов для создания современных ТОТЭ. В общем случае любой маршрут включает в себя ряд стадий, таких как адсорбция, диссоциация, перенос заряда, диффузия по газовой фазе и в объеме материала. Стадия с наименьшей скоростью процесса является лимитирующей и определяет скорость протекания электродного процесса. Имея информацию о лимитирующих стадиях электродного процесса для конкретной системы, появляется возможность модификации материала электрода и\или его микроструктуры с целью уменьшения вклада лимитирующей стадии, и, как следствие, повышения эффективности работы электрода в электрохимическом устройстве.

Наиболее популярным и распространенным в последнее время методом изучения электродной кинетики является метод импедансной спектроскопии. Чаще всего для описания измеряемого отклика используют метод эквивалентных схем, которых заключается в подборе соответствующей (эквивалентной) электрической схемы, описывающей отклик электрохимической системы. Каждый компонент этой схемы характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реальной изучаемой ячейке. Стоит иметь в виду, что получаемые в эксперименте годографы импеданса могут иметь достаточно сложный вид. Для более однозначного анализа спектров импеданса при помощи эквивалентных схем, необходимо иметь представление о физико-химических процессах, протекающих на границе раздела электрод/электролит. В связи с этим желательно привлечение иных, прямых методов исследования кинетики обмена и диффузии, например, метода изотопного обмена кислорода с уравновешиванием с газовой фазой.

В рамках настоящей работы такой комплексный подход к исследованию электродной кинетики реализован на примере электродов на основе $La_2NiO_{4+\delta}$, являющегося перспективным материалом для создания кислородных электродов

твердооксидных электрохимических устройств, работающих в среднетемпературном диапазоне.

Исследования электрохимической активности электродов проводились методом спектроскопии электрохимического импеданса (VersaStat 4000) на симметричных электрохимических ячейках $La_2NiO_{4+\delta}|Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}|La_2NiO_{4+\delta}$ с разной толщиной и микроструктурой электродов. Измерения проводились в интервале давлений кислорода 0.2 – 21 кПа и температуры 600 – 800 °С. Особенностью проведенных исследований является то, что измерения были выполнены в экспериментальных условиях, идентичных таковым в случае исследований методом изотопного обмена с уравновешиванием с газовой фазой [1]. Такой подход дает нам возможности для корректного сопоставления результатов, получаемых различными методами. Исследование микроструктуры поверхности и поперечных шлифов материалов проводили методом растровой электронной микроскопии (MIRA 3 LMU, TESCAN).

Полученные спектры импеданса были проанализированы в программном пакете Zview и методом распределения времен релаксации [2]. Установлено, что электродный процесс в исследуемой системе включает в себя как минимум три стадии (рис.1).

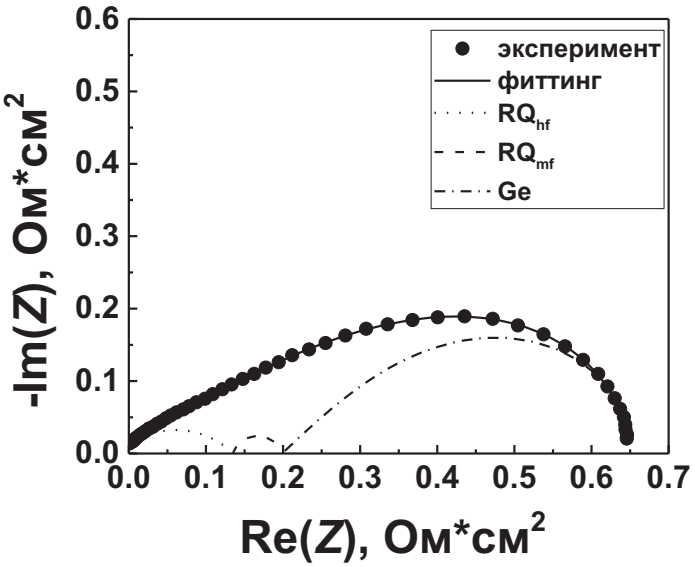


Рис.1. Пример анализа спектра импеданса для $La_2NiO_{4+\delta}$ электрода с парциальными вкладами в общее поляризационное сопротивление (T = 800 °С, pO_2 = 0.6 кПа)

Исходя из pO_2 – зависимостей высокочастотный и среднечастотный релаксационный процессы были связаны с процессами диффузии ионов кислорода на границе электрод/электролит и переносом заряда в адсорбционном слое соответственно. Низкочастотный процесс был описан импедансом Геришера, характеризующим процессы обмена и диффузии кислорода внутри электрода. Показано, что изменение микроструктуры и толщины электрода не влияет на механизм электродной реакции, но влияет на электрохимический отклик: изменяется величина поляризационного сопротивления и соотношение между величинами вкладов отдельных стадий.

Поведение параметров импеданса Геришера (Y_0 и K_G) независимо от толщины и микроструктуры электродов подчиняется одинаковым закономерностям – Y_0 практически не зависит от давления кислорода, в то время как K_G увеличивается с увеличением содержания кислорода в газовой фазе (рис.2). Согласно модели Адлера-Лэйна-Стилла [3], описывающей импеданс электрохимической системы с электродом из смешанного ионно-электронного проводника, параметры импеданса Геришера связаны с коэффициентом диффузии кислорода (D_O) и скоростью межфазного обмена

для электродного материала: адмиттанс Геришера (Y_0) пропорционален D_O, а параметр K_G - скорости межфазного обмена. Установленные в настоящей работе зависимости коррелируют с данными, полученными методом изотопного обмена с уравновешиванием с газовой фазой для $La_2NiO_{4+\delta}$ [1]. Для $La_2NiO_{4+\delta}$ установлено, что в исследованном интервале температур и давлений кислорода коэффициент диффузии кислорода не зависит от содержания кислорода в газовой фазе, а константа скорости межфазного обмена кислорода имеет степенную зависимость со значением показателя степени порядка 0,5.

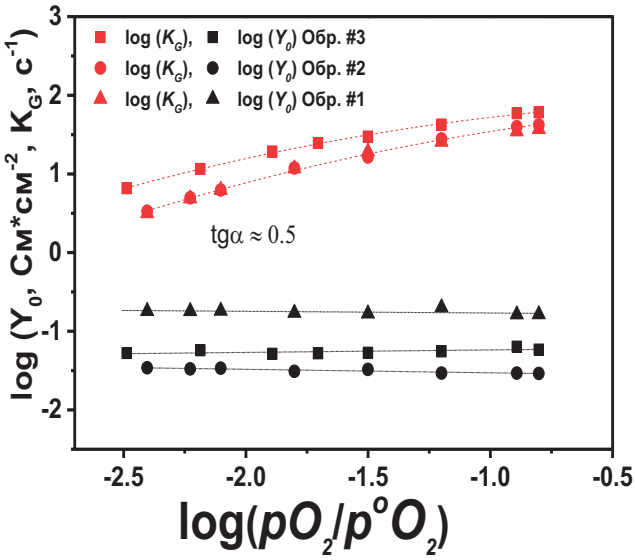


Рис. 2. pO_2 – зависимости параметров импеданса Геришера (T = 800 °C)

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 17-73-10196 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

[1] M. V. Ananyev, E. S. Tropin, V. A. Eremin, A. S. Farlenkov, A. S. Smirnov, A. A. Kolchugin, N. M. Porotnikova, A. V. Khodimchuk, A. V. Berenov, E. Kh. Kurumchin "Oxygen isotope exchange in $La_2NiO_{4\pm\delta}$", *Phys. Chem. Chem. Phys*. vol.18, pp.9102–9111 (2016).

[2] A.L. Gavrilyuk, D.A. Osinkin, D.I. Bronin "The Use of Tikhonov Regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy", *Rus. J. Electrochem.*, vol.53, pp.575–588 (2017).

[3] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C. Steele "Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes", *J. Electrochem. Soc.,* vol.143, pp.3554–3564 (1996).

Измерение σ_{02} для сталей Crofer 22H (Германия), 08Х18Т1 (Россия), AISI 430 (Китай) при температурах 600-1000°С

Н.Ф. Вершинин[1,2], Ю.С. Федотов[1,2], Д.А. Агарков[1,2], С.В. Кузнецов[1], А.У. Шарафутдинов[1], С.И. Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер, д.9

Measurements of σ_{02} for steels Crofer 22H (Germany), 08Х18Т1 (Russia), AISI 430 (China) for temperature range of 600-1000°С

N.F. Vershinin[1,2], Yu.S. Fedotov[1,2], D.A. Agarkov[1,2], S.V. Kuznetsov[1], A.U. Sharafutdinov[1], S.I. Bredikhin[1,2]

[1]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2[1]Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky per., 9

e-mail: vershinin@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.3

Одна из наиболее многообещающих технологий производства электрической и тепловой энергии из химической энергии окисления топлива (водорода или газообразных углеводородов) – энергетические установки на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Основной блок энергоустановки на ТОТЭ – сборка единичных топливных элементов, основными узлами которой являются единичные ТОТЭ и токовые коллекторы. Основные функции токовых коллекторов – организация токосъема с площади электродов, а также распределение топлива и окислителя.

Токовые коллекторы для батарей твердооксидных топливных элементов изготавливаются, зачастую, из ферритных нержавеющих сталей, содержащих хром. Выбор данных сталей обусловлен рядом причин. Во-первых, данные марки демонстрируют высокую коррозионную стойкость в условиях топливной и окислительной камер ТОТЭ. Также крайне важной характеристикой является хорошее совпадение коэффициента термического расширения стали с КТР стабилизированного диоксида циркония – базового материала мембраны твердого электролита. Указанные стали обладают сравнительно низкой стоимостью, а также производятся в промышленных масштабах. Лидеры мирового рынка сталей для производства токовых коллекторов ТОТЭ – немецкая компания ThyssenKrupp AG (стали Crofer 22APU и 22H), а также китайский производитель AISI (стали 430-440). Следует отметить, что данные по механическим характеристикам указанных сталей при рабочих температурах ТОТЭ (750-850°С) и температурах, используемых в технологическом цикле изготовления батарей (800-950°С), не доступны в литературных данных. Данная работа посвящена измерению пределу текучести и модуля

упругости сталей Crofer 22H, AISI 430, а также их российской марки-аналога 08Х18Т1 при рабочих температурах ТОТЭ.

В докладе приводятся литературные данные по сталям Crofer 22H и AISI 430 при температурах 600-850°С. Аналогичные данные по стали 08Х18Т1 в литературе отсутствуют. Задача проведенной работы определялась как получение значений σ_{02} при температурах 600-1000°С для перечисленных выше материалов, чтобы в дальнейшем использовать эти данные при конструировании батарей и энергоустановок на ТОТЭ.

Работа выполнялась на испытательной машине Instron 1195, на который была установлена оригинальная вакуумная камера с нагревателем, позволяющая производить измерения до 1300°С (рисунок 1).

Рисунок 1. Оригинальная вакуумная камера с нагревателем, позволяющая производить измерения до 1300°С

Стабилизация температуры производилась с помощью системы стабилизации ПТ200, позволяющей стабилизировать температуру с точностью ±1°С. Измерения прогиба образца проводились с помощью интерференционного датчика перемещений "ЛИР" с разрешением 1 мкм. Нагрузка фиксировалась штатным динамометром инстрона с разрешением ±5%. Данные измерений выводились на автоматизированную систему измерений, установленную на стандартный персональный компьютер, где графически отображались во время измерений и архивировались для дальнейшей обработки и вычислений. Измерения проводились по трехточечной схеме на образцах с базой L=15 мм (рисунок 2).

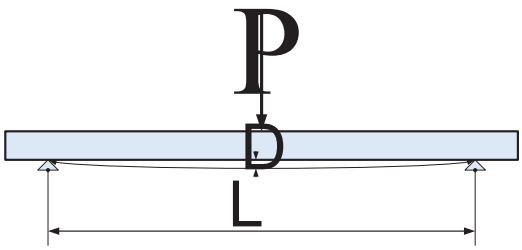


Рисунок 2. Схема проведения измерений

Для оценки возможных ошибок при проведении измерений было проведено моделирование распределения нагрузок и перемещений в программах SolidWorks и Consol MultiPhysics (рисунок 3).

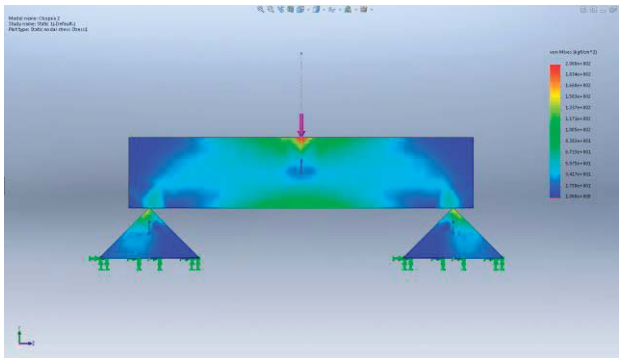


Рисунок 3. Результаты моделирования в программных пакетах

Определение значений $б_{02}$ производилось после апроксимации нагрузочной кривой до точки перегиба при переходе образца к пластической деформации.

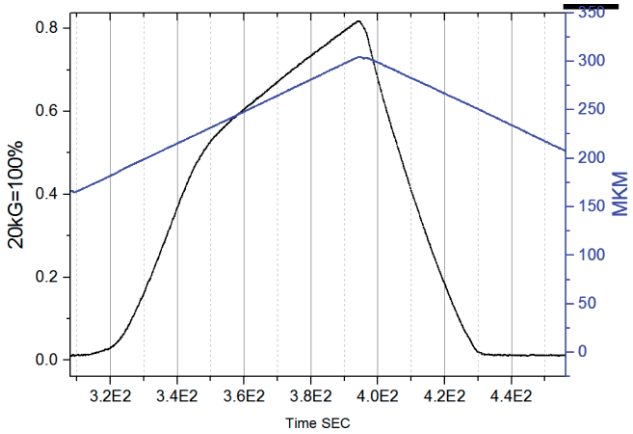


Рисунок 4. Нагрузочная кривая

После определения точки перехода к пластической деформации дальнейшие расчеты проводились по табличным значениям полученных величин, так как это позволяло получить более высокую точность результатов. Результаты расчета приведены в докладе. Результаты расчетов показали, что при температурах около 850°С возможно использование сталей Crofer 22H и AISI 430 с нагрузками до 9.8 - 14.7 мПа (1-1.5 кГ/мм^2).

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] S.C. Singhal "Advances in solid oxide fuel cell technology", Solid State Ionics, vol. 135, 305-313, (2000)

[2] N.Q. Minh "Solid oxide fuel cell technology—features and applications", Solid State Ionics, vol. 174, iss. 1-4, 271-277, (2004)

[3] Data_Sheet_VDM_Crofer_22H Material Data Sheet No. 4050 June 2010 Edition 02.04.2019 Review:[сайт].URL //https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_H.pdf

[4] AISI430 Material Data Sheet Types 430 and 434 02.04.2019 Review:[сайт].URL //http://www.stal.com.cn/pdffile/430.pdf

Разработка ультразвуковой установки мощностью 1.5 кВт для получения коллоидных растворов 8YSZ в альфа–терпинеоле

Н.Ф.Вершинин[1,2], Д.А.Агарков[1,2], Е.А.Агаркова[1], И.Н.Бурмистров[1,2], Ю.С.Федотов[1,2],С.В.Кузнецов[1], С.И.Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер, д.9

Development of ultrasonic setup with the power of 1.5 kW for preparation of colloid solutions of 8YSZ in alpha-terpineol

N.F.Vershinin[1,2], D.A.Agarkov[1,2], E.A.Agarkova[1], I.N.Burmistrov[1,2], Yu.S.Fedotov[1,2], S.V.Kuznetsov[1], S.I.Bredikhin[1,2]

[1]InstituteofSolidState Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan, 2
[2]MoscowInstituteofPhysicsand Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region,Institutsky per,9

e-mail: vershinin@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.95

Энергоустановки (ЭУ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) на данный момент являются одним из наиболее перспективных способов получения электрической и высокопотенциальной тепловой энергии из углеводородных топлив и водорода. Одним из направлений комплексной работы в ИФТТ РАН по данной тематике в настоящее время является разработка и оптимизация технологии изготовлениямембранно-электронного блока (МЭБ) анод-поддерживающей конструкции. Для реализации данного типа МЭБ необходимо решить задачу получения тонкого слоя (до 10 мкм)материала анионного проводника 8YSZ (ytrriastabilizedzirconia, 92 мол.% ZrO_2 + 8 мол.% Y_2O_3). Для получения таких слоев методом трафаретной печати используются коллоидные расворы микронных и субмикронных порошков 8YSZ в альфа-терпинеоле (брутто-формула $C_{10}H_{18}O$).

Для получения подобных растворов в настоящее врямя часто применяют ультразвуковое диспергирование [1].В данной работе представлена переспективная разработка ультразвуковой установки повышенной мощности для получения различных коллоидных растворовкак в терпинеоле, так и в других органических растворителях. Схемотехника установки близка к [2].

Установка разрабатываласьпод следующие требования: возможность работы с объемами суспензииот 50 до 100 мл.; возможность использования в качестве рабочей жидкости альфа-терпинеола;возможность использования материала 8YSZ, агломерированногов частицы размером до 10-100 мкм с дальнейшим диспергированием до размеров10-100 нм; обрабатываемый объем суспензии должен доходить до середины электромеханического преобразователя типа Ланжевена; возможность использования указанного преобразователя и рабочей емкости конической формы для равномерной передачи мощности в объем суспензии;обеспечение достаточного теплосъема для исключения перегрева суспензии.

Для выполнения вышеуказанных требований вкачестве генератора ультразвука был выбран УЗГ 17-2.0/22.

Технические характеристики генератора: мощность выходная максимальная 1.6±0.1 кВт, рабочая частота 22±1.65 кГц.Данный генератор подходилкак по выдаваемой мощности,таки по возможности длительной работы без выполнения регламентных работ.

Основную сложность при разработке установки с ультразвуковым генератором повышенной мощности представляет ёмкость для коллоидного раствора, так как к ней предъявляется ряд такихтребований как химическая инертность по отношению к коллоидному раствору, высокая теплопроводность для возможности отвода тепла, механическая стойкость из-за большой мощности установки и простота обслуживания при смене реактивов.

Для работы с ультразвуком существует множество конструкционных материалов неметаллического, металлического и композитного состава. Требованиям химической инертности соответствуют керамические материалы, металлические, композитные материалы. Керамические материалы и композитные не подходят в виду их низкой теплопроводности.Из металлических конструкционных материалов подходит ряднержавеющих сталей, таких какмарки 12Х18Н10Т1, AISI 430, 10Х17Н13М2Т. Для конструирования была выбрана сталь 12Х18Н10Т1 в виду ее доступности, достаточной теплопроводности и невысокой стоимости по отношению к аналогам.

Разработка конструкции велась в САПР SolidWorks.

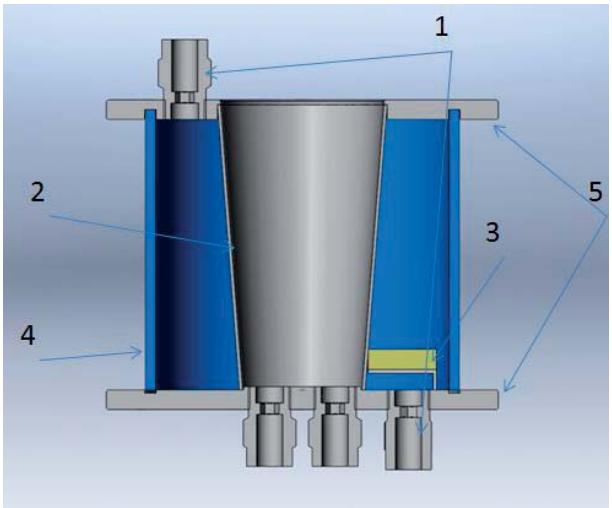


Рисунок 1 – Фронтальный разрез охлаждаемой ёмкости

На рисунке 1 показан фронтальный разрез охлаждаемой емкости. Данная ёмкость состоит из 5 деталей и включает в себя:1 – нижний и верхний фитинги, 2 – коническую часть оболочки стакана,3 – пластину,закручивающую поток воды для охлаждения, 4 – оболочку, 5 – крышки.В сборке используются стандартные прямые цанговые фитинги для подключения шлангов диаметром 6 мм. Во внешнюю оболочку подается оборотная вода охлаждения, ввод и вывод раствора осуществляется через нижние фитинги по центру рабочего объема с помощью небольшого циркуляционного насоса.

Разработанная конструкция полностью соответствует техническим требованиям: химическая инертность и механическая прочность обеспечивается свойствами нержавеющей стали, теплоотвод обеспечивается за счет подачи воды охлаждения во внешнюю оболочку и циркуляции суспезии во время работы УЗГ.На рисунке 2 представлен общий вид установки для получения необходимых коллоидных растворов 8YSZ в альфа–терпинеоле с размером частиц от 10 до 100 нм.

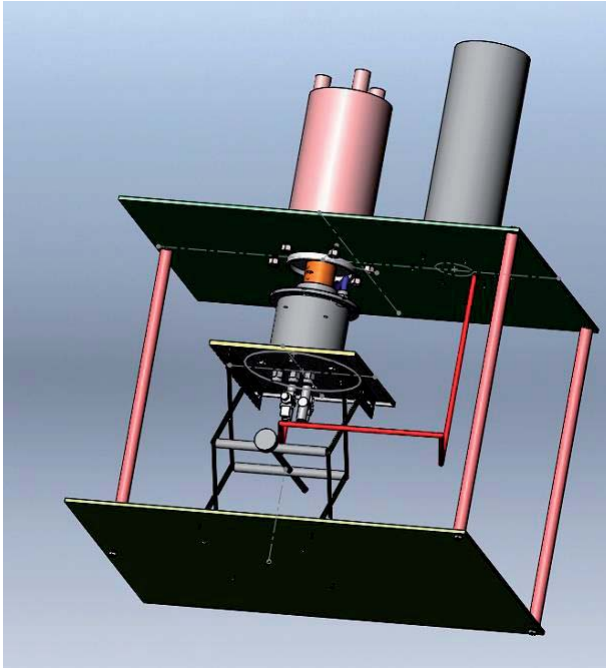


Рисунок 2 –Общий вид установки для получения необходимых коллоидных растворов 8YSZ в альфа–терпинеоле

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] В.И. Лузгин, А.Е. Шестовских, А.Ю. Петров, А.С. Коптяков «Ультразвуковые резонансные излучатели для технологий получения нанодисперсных эмульсий и суспензий» ФГАОУ ВПО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия.http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/36339/1/aptee-2014-14.pdf

[2] USPatent9 174 176 B2 “Ultrasonic dispersion apparatus, system and method”.

PEMFC electrodes with controlled water management

E.A. Galitskaia [1,2,3], G.M. Don[3], V.V. Sinitsyn[1,2,3]

[1]*Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan str., 2*
[2]*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov av., 1*
[3] *LLC "Inenergy",111524, Moscow, Electrodnaya str., 12, p.1*

e-mail: galitskaya@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.34

The most effective electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) are catalysts consisting of nanoparticles of platinum or its alloys supported on carbon carrier with a developed surface. During the operation of the fuel cell (FC), as a result of electrochemical reactions in the catalytic layer, both the sizes of individual platinum particles and the morphology of the entire catalytic cluster change, which reduces the activity of the catalyst. To accelerate the electrode processes in FC, the operating temperature is frequently increased to 100-130°C. Thus the efficiency of the catalyst can be reduced during FC operation by poisoning the active surface of platinum with intermediate products of oxidation processes, as well as drying of the anode and/or cathode due to the low moisture content of supplying gas. To maintain the stability of FC, a modification of the catalyst with silicon oxide is proposed in the work. Taking into account high adsorption characteristics of silicates, the introduction of silicon oxide prevents the drying of anode and/or cathode. In addition, the modification of the catalyst by nanodispersed silicon oxide increases the active surface of platinum due to developed surface, which significantly improves the operation of PEMFC.

To modify the Pt/C catalyst, sodium silicate was used, which during the in situ synthesis was converted into silicon dioxide. Measurements of the electrochemically active platinum surfaces in a three-electrode electrochemical cell were carried out by means the following method. The potential on the working electrode was set relative to the reference electrode. The current flowed between the working electrode and the antielectrode. Measurements were carried out in the argon atmosphere. After a preliminary 30-minute purge, the catalyst was activated by the electrode potential cycling in an inert atmosphere at room temperature in the

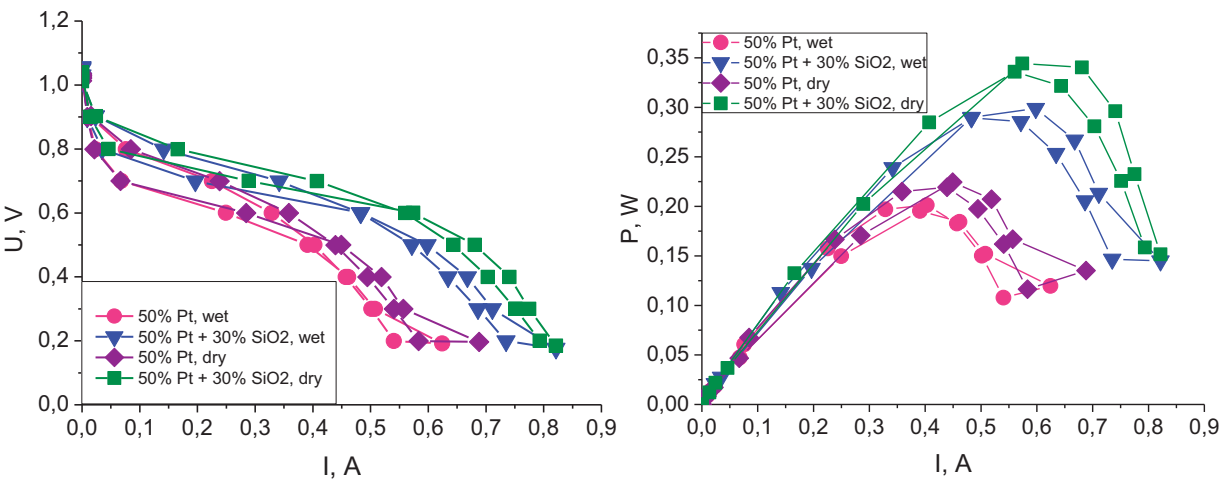


Fig.1. Voltage-current and power characteristics two types MEA based on: standard Pt/C catalyst and modified Pt/C+30%SiO_2 catalyst.

range of 100-1200 mV. The electrochemically active platinum surfaces were determined by charge passed to the CO desorption. It was found that the electrochemically active platinum surfaces for initial Pt/C catalyst consist of ~44 m^2/g whereas it increased to 73 m^2/g at 30% SiO_2 (Pt/C+30%SiO_2) doped.

To reveal the electrochemical advantages of SiO_2 modified catalyst we fulfilled the direct studies of membrane electrode assemblies (MEA) based on standard and modified catalysts. Figure 1 demonstrates comparable the voltage-current and power characteristics for the cases. It can be see that SiO_2 doping essentially increased PEMFC performance. The power maxima of the fuel cell with identical for cathode and anode catalyst Pt/C+30%SiO_2 reaches 0,35 W/cm^2 and independents verses atmosphere, wet or dry, supplying to electrodes. The performance of standard MEA with Pt/C catalyst don not exceeds 0,24 W/cm^2 at the same conditions.

EAG thanks program “UMNIK” for her financial support.

Исследование кинетики формирования электрического потенциала ТОТЭ с несущим анодом методами КР-спектроскопии и электрохимических измерений

А.А. Гамова[1,2], Г.М.Елисеева[1], И.Н.Бурмистров[1,2], Д.А.Агарков[1,2], И.В. Ионов[3], А.А. Соловьев[3], И.И.Тартаковский[1], С.И.Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
[2]МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский переулок, д. 9
[3]ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, Академический проспект, д. 2/3

Investigation of the electrical potential formation kinetics of the anode supporting SOFC using Raman spectroscopy and electrochemical measurements

A.A. Gamova[1,2], G.M.Eliseeva[1], I.N.Burmistrov[1,2], D.A.Agarkov[1,2], I.V. Ionov[3], A.A. Solovyev[3], I.I.Tartakovskii[1], 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
[3]Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Academic av., 2/3

e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.35

Установки на основе твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) получают всё большее распространение за счёт их высокого КПД, модульности конструкции, экологичности и бесшумности [1]. К созданию мембранно-электродного блока (МЭБ) ТОТЭ есть несколько подходов. Один из них базируется на выборе элемента, несущего основные механические нагрузки. Самой распространённой конструкцией на сегодняшний момент является элемент с поддерживающим электролитом. Нагрузка ложится на достаточно толстую (>100 мкм) мембрану анионного проводника. Такая конструкция обладает хорошими механическими характеристиками, однако имеет ограничение по снимаемой плотности мощности и высокие рабочие температуры (~850°C). Данные ограничения связаны прежде всего с тем фактом, что основные омические потери происходят на электролите. Их можно снизить путём утонения мембраны, но при этом возникают ограничения уже по механическим характеристикам.

Переход к конструкции с поддерживающим анодом, где основная нагрузка ложится на толстую (до 1 мм) пористую подложку, изготовленную из смеси оксида никеля и анионного проводника, позволяет снизить рабочие температуры ТОТЭ, а также заметно увеличить плотность снимаемой мощности [2]. В этом случае анионный проводник наносится, например, методом магнетронного напыления, что позволяет создать на анодной подложке плотный тонкопленочный электролит толщиной 5-20 мкм. Уменьшение толщины электролита значительно снижает омические потери, что и позволяет существенно повысить снимаемую мощность.

Отличительной особенностью ТОТЭ с поддерживающим анодом является композитный субстрат на основе NiO и анион-проводящего материала. Поскольку спекание всех слоев МЭБ ТОТЭ проходит в воздушной атмосфере, перед началом электрохимических испытаний необходимо провести восстановление оксида никеля, входящего в состав анодного электрода до металлического состояния. Неполное

восстановление или существенная неравномерность восстановления анодной подложки может влиять, как на механическую стабильность конструкции ТОТЭ, так и на его электрохимические характеристики. Для исследования кинетики восстановления анодной подложки применялись разработанная в ИФТТ РАН комбинированная методика, позволяющая проводить одновременные исследования электрохимических характеристик и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) внутренних интерфейсов непосредственно в режиме работы ТОТЭ [3-4].

С целью исследования кинетики восстановления подложки ТОТЭ с несущим анодом были приготовлены образцы анод-поддерживающих ТОТЭ с тонкопленочным электролитом, нанесенным методом магнетронного напыления в ИСЭ РАН (Томск), и катодом специальной торообразной формы, изготовленным в ИФТТ РАН. В качестве токосъёмов использовалась платиновая сетка.

Спектры КРС, полученные с внутренней границы электролит|анод при температуре 700°С приведены на рисунке 1. На графике слева приводится пример спектров, измеренного до подачи водорода (черная линия) и после полного восстановления анодного электрода (красная линия). Процесс восстановления анода ТОТЭ характеризуется следующими изменениями спектра КРС: снижение до 0 интенсивности широкой линии в районе 1090 см$^{-1}$, отвечающей моде продольного фонона 2го порядка оксида никеля (2LO), а также снижение полной интенсивности спектра, связанное с изменением отражающих свойств анода ТОТЭ при восстановлении оксида никеля до металлического состояния. На рисунке 1 справа приводится изменение спектра КРС в зависимости от времени, прошедшего от начала подачи водорода в анодную камеру. Заметим, что для наблюдения кинетики восстановления анода ТОТЭ достаточно отслеживать интенсивность линии 1090 см$^{-1}$, которая однозначно свидетельствует о состоянии оксида никеля в топливном электроде.

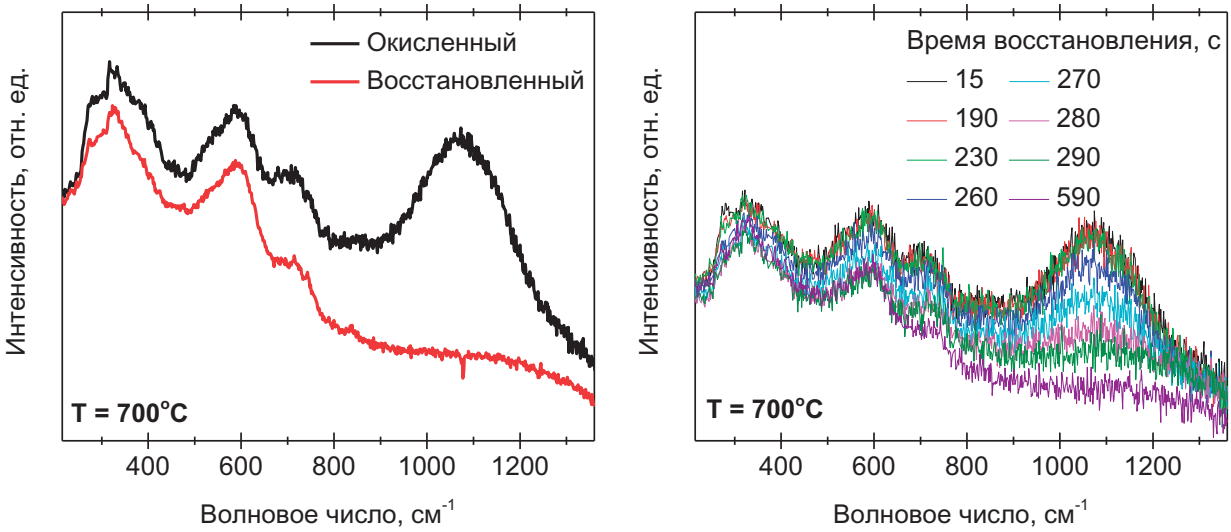


Рис. 1. Спектры КРС, полученные с границы электролит|анод при температуре 700°С до и после проведённого восстановления анода (слева), в процессе восстановления анода (справа).

На рисунке 2 приведена зависимость интенсивности линии NiO (чёрные точки) и потенциала открытой цепи (красная линия) от времени, прошедшего с начала восстановления анодной подложки при температуре 700°С. Поведение зависимости потенциала и интенсивности спектров КРС могут быть условно разделены на два этапа. На начальном этапе, в первые секунды после подачи водорода, потенциал открытой цепи быстро поднимается и стабилизируется за ~250 с на значении 0.85±0.025. Этот этап не сопровождается какими-то заметными изменениями в спектрах КРС. Затем происходит более плавный подъем, требующий десятков минут, до равновесного значения потенциала открытой цепи. Начало второго этапа роста напряжения открытой цепи совпадает с резким изменением интенсивности линии спектра КРС.

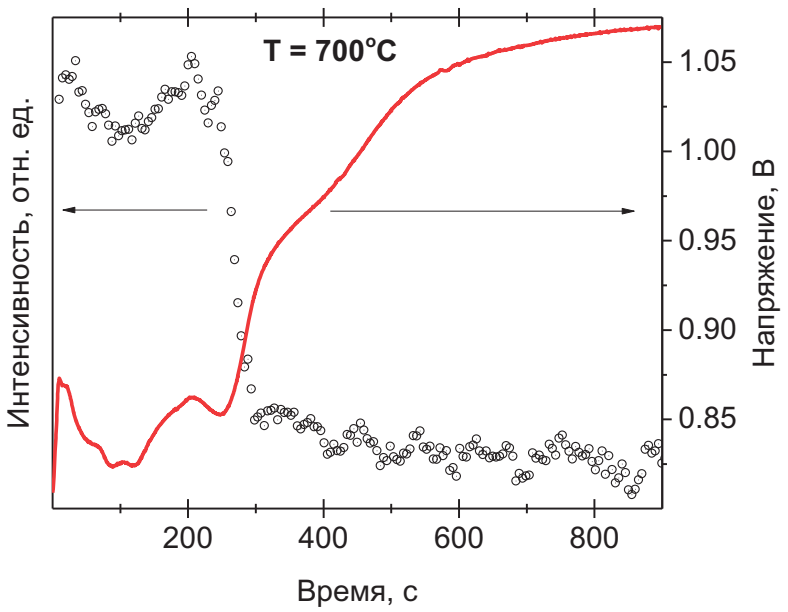


Рис.2. Зависимость интенсивности линии NiO (чёрные точки) и потенциала открытой цепи (красная линия) от времени, прошедшего с начала восстановления.

Из полученных результатов можно сделать следующие заключения о кинетике восстановления топливного электрода ТОТЭ с поддерживающим анодом. Увеличение потенциала открытой цепи в первые секунды после подачи водорода объясняется ростом концентрации водорода на внешней границе анода ТОТЭ. Резкое изменение интенсивности спектра КРС, в свою очередь, можно объяснить процессом восстановления оксида никеля до металлического состояния в приэлектролитной области.

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики восстановления топливного электрода ТОТЭ с несущим анодом в интервале температур от 600 до 800°С с помощью одновременных исследований методами КР-спектроскопии и хронопотенциометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1998.2019.2 "In-situ исследование токообразующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с тонкопленочным электролитом методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)". Исследовательские методики были разработаны и созданы при поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] P. P. Edwards,V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon «Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future», Energy policy, V. 36(12), pp. 4356–4362 (2008).

[2] R. N. Basu, G. Blass, H. P. Buchkremer, D. Stöver, F. Tietz, E. Wessel, I. C. Vinke «Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells», Journal of the European Ceramic Society, V. 25, pp. 463–471 (2005).

[3] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceriacontaining SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte», Solid State Ionics, v. 319, pp. 125-129 (2018).

[4] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, «In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte», Solid State Ionics, v. 302, pp. 133-137(2017).

Принципы обработки спектров комбинационного рассеяния света, полученных с границы электролит|анод в условиях работы ТОТЭ

Г.М.Елисеева[1], И.Н.Бурмистров[1,2], Д.А.Агарков[1,2], А.А.Максимов[1], И.И.Тартаковский[1], С.И.Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
[2]МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Институтский переулок, д. 9

Principles of processing Raman spectra obtained from the electrolyte|anode boundary under SOFC conditions

G.M.Eliseeva[1], I.N.Burmistrov[1,2], D.A.Agarkov[1,2], A.A.Maksimov[1], I.I.Tartakovskii[1], 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@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.30

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) давно зарекомендовала себя в качестве высокоперспективного метода исследования различных объектов, в том числе и ТОТЭ. Данный метод является неинвазивным, неразрушающим, дистанционным и молекулярно чувствительным. Однако обычно исследования либо происходят ex-situ, либо ограничиваются только внешними границами образца из-за малой глубины проникновения света. В институте физики твёрдого тела (ИФТТ РАН) был разработан принципиально новый подход к исследованию токогенерирующих реакций, протекающих в топливном электроде ТОТЭ, который совмещает КР-спектроскопию и традиционные электрохимические методики исследования. Также были созданы образцы специальной геометрии на основе оптически прозрачной мембраны монокристаллического электролита (8YSZ) с катодом торообразной формы, позволяющие производить измерения спектров КРС непосредственно из области протекания реакции на границе электролит|анод. Монокристаллы на основе стабилизированного диоксида циркония были выращены методом холодного тигля в институте общей физики РАН, электроды нанесены методом трафаретной печати в ИФТТ РАН. В качестве индикатора химического потенциала кислорода на аноде использовался слой допированного диоксида церия (GDC). Из литературы известно, что диоксид церия обладает высокой чувствительностью к локальной стехиометрии кислорода, что позволяет отследить даже небольшие изменения концентрации кислорода в анодной камере.

Спектр КРС, полученный с внутренней границы электролит|анод, имеет сложную структуру (рис.1). Большинство пиков относятся к кубической фазе монокристаллической мембраны, через которую проводятся оптические исследования. Пик, отвечающий двухфононной моде симметричных колебаний диоксида церия, находится на частоте порядка 460 см$^{-1}$ и является хорошо разрешимым в окислительных условиях при комнатной температуре. При повышении температуры исследования и переходе к восстановительным условиям анодной камеры ТОТЭ вклад пика в суммарный КР-спектр заметно снижается. Все дальнейшие наблюдения будут осуществляться за этим пиком.

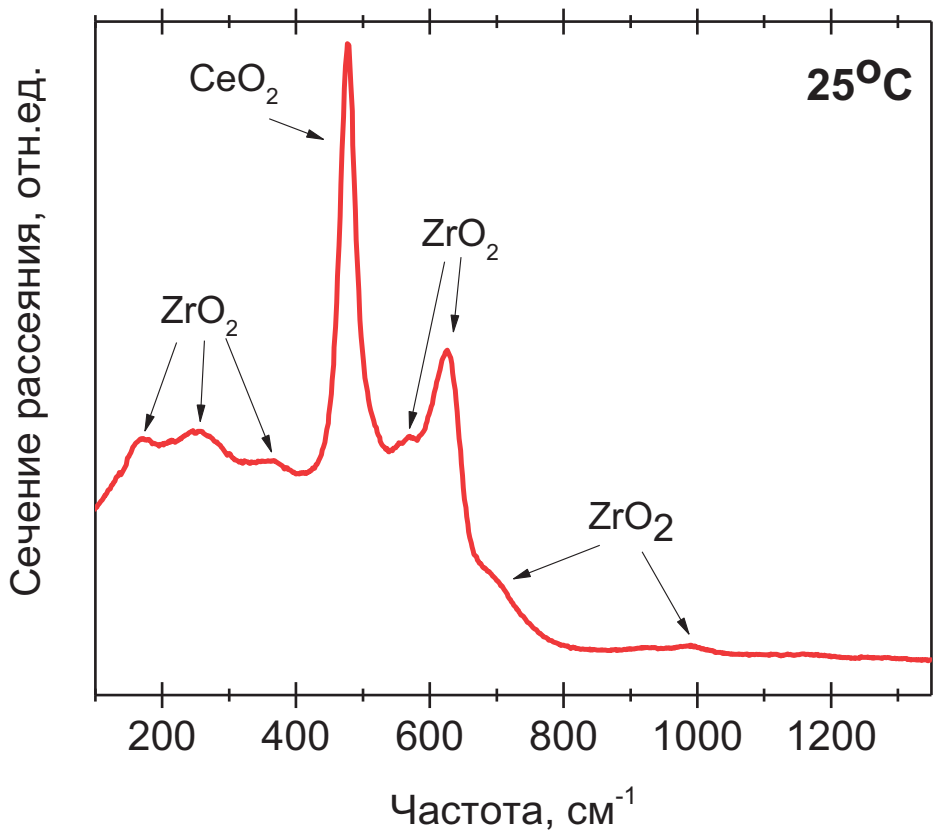


Рис. 1. Спектр КРС, полученный с границы электролит|анод, при комнатной температуре.

В процессе получения спектров КРС с границы электролит|анод в условиях работы топливного элемента возникает множество трудностей, усложняющих анализ получаемых данных: малая интенсивность полезного сигнала, влияние излучения нагретого тела, влияние частотно-температурного фактора, сложная форма спектра КРС. В связи с чем была разработана следующая методика проведения эксперимента, а также обработки спектров КРС.

- Влияние излучения нагретого тела.

По причине относительно высокой рабочей температуры ТОТЭ интенсивность теплового излучения становится намного выше, чем исследуемый сигнал. Для улучшения статистики измерений проводится циклическое накопление сигнала (100 секунд) и вычитание на каждом цикле спектра излучения нагретого тела (рис. 2а). На вставке рис.2а показан единичный спектр до накопления.

- Влияние температуры исследования.

Заселённость колебательных уровней вблизи линии возбуждающего излучения сильно зависит от температуры. В связи с этим требуется коррекция полученных данных на температурно-частотный фактор. Для приведения спектров к подобному виду для их дальнейшего сравнения проводилось нормирование на интеграл под кривой (рис. 2б).

- Разложение спектра КРС

Вследствие прохождения возбуждающего сигнала сквозь монокристаллическую мембрану электролита, в спектре появляются «паразитные» пики. С помощью разложения спектра КРС на составляющие (рис. 2в) можно выделить пик CeO_2 (~460 см-¹), который является чувствительным к локальной стехиометрии кислорода (рис. 2г).

Пример результата обработки серии спектров КРС, показывающих влияния состава топливной смеси на химический потенциал кислорода в аноде ТОТЭ в условиях напряжения открытой цепи приведен на рис. 2г. Как и ожидалось, пик симметричных колебаний в диоксиде церия хорошо реагирует на концентрацию кислорода в анодной камере.

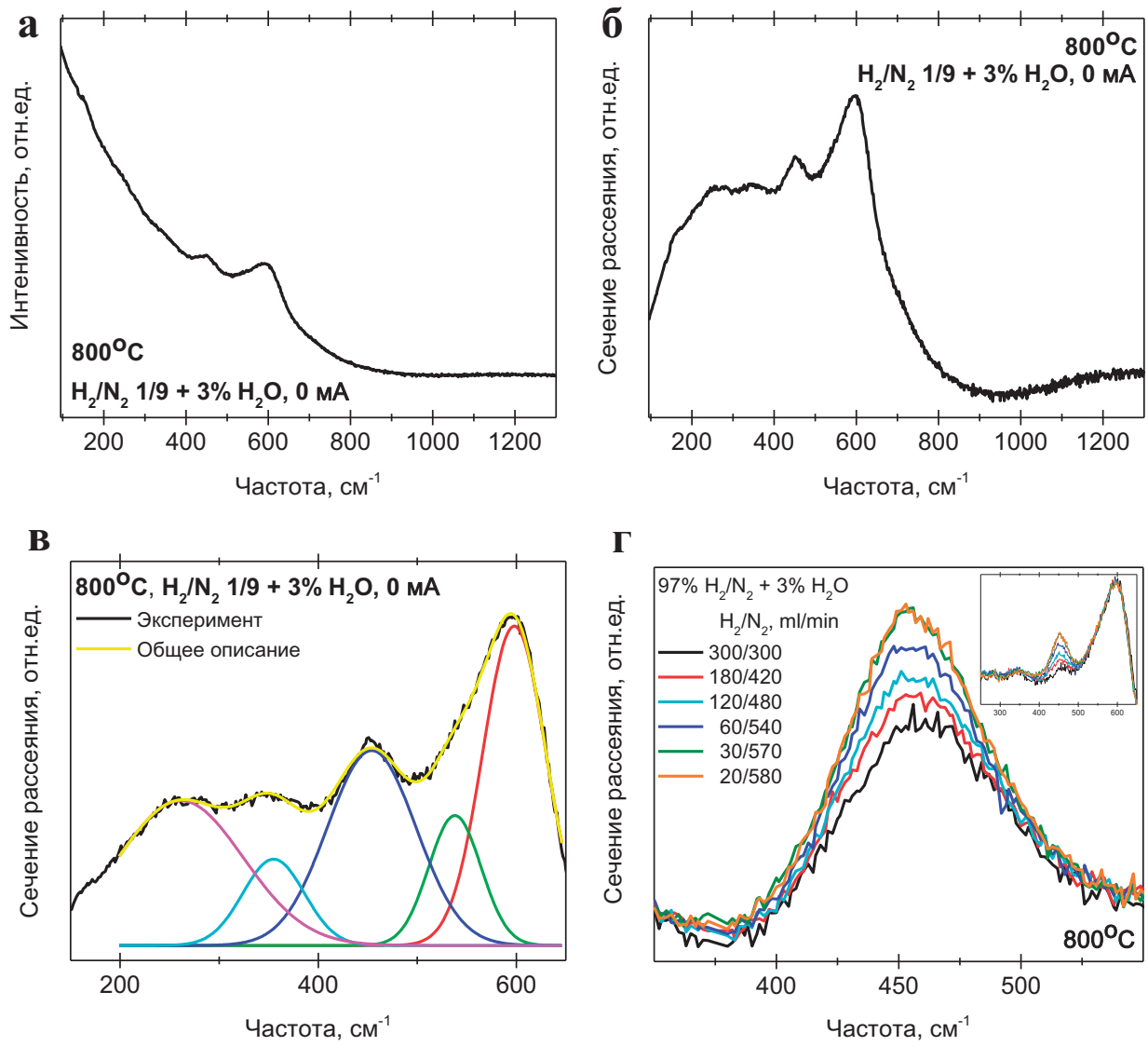


Рис.2. Спектр КРС, полученный с границы электролит|анод при 800°С с фиксированной газовой смесью (а), спектр после нормировки на частотно-температурный фактор и интеграл (б), пример разложения спектра на составляющие с целью последующего выделения пика CeO_2 (в), влияние состава топливной смеси на интенсивность интересующего пика (г).

С помощью описанной выше процедуры получения и обработки спектров КРС становится возможным изучение влияния условий исследования на положение и форму чувствительного к химическому потенциалу кислорода пику индикаторного GDC слоя, что в дальнейшем позволит установить механизм протекания токогенерирующих реакций в аноде ТОТЭ. Об этих результатах будет сообщено в другой работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1998.2019.2 "In-situ исследование токообразующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с тонкопленочным электролитом методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)". Исследовательские методики были разработаны и созданы при поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Фазовая стабильность, транспортные и термомеханические свойства катодных материалов $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuBO_{5+\delta}$ (B = Fe, Co)

Г.М. Елисеева[1], Н.Б. Кострецова[1], Н.В. Лысков[2], В.А. Колотыгин[1], С.И. Бредихин[1]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., просп. Академика Семенова, д.1

Phase stability, transport and thermomechanical properties of $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuBO_{5+\delta}$ (B = Fe, Co) cathode materials

G.M. Eliseeva[1], N.B. Kostretsova[1], N.V. Lyskov[2], V.A. Kolotygin[1], S.I. Bredikhin[1]

[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 av., 1

e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.31

Снижение рабочей температуры энергоустановок на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) до 600 – 700 °C требует разработки новых функциональных материалов, способных демонстрировать высокую эффективность в указанном температурном диапазоне. В частности, высокая поляризация на катодах на основе манганита лантана-стронция, LSM, при низких температурах требует его замены на более электрохимически активный аналог, удовлетворяющий основным требованиям к катодным материалам. Среди изученных групп достаточными характеристиками обладают кобальтиты редко- и щелочноземельных металлов со структурой перовскита ($Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$) или двойного перовскита ($LnBaCo_2O_{5+\delta}$). Для обеих групп характерна высокая электропроводность, со значительным вкладом (до 1%) ионной составляющей, что обеспечивает быструю кинетику восстановления кислорода. Для соединений со структурой двойного перовскита характерно упорядочение в А-подрешетке между катионами Ba^{2+} и Ln^{3+}, обусловленное сильными различиями их радиусов. Показано, что такая структура способствует возникновению плоскостей с повышенным содержанием кислородных вакансий, ионный перенос в которых осуществляется быстрее по сравнению с разупорядоченными аналогами [1-3].

Вне зависимости от степени упорядочения, высокое содержание кобальта негативно сказывается на химической стабильности материалов, в частности, их химической совместимости с материалами электролита, а также термомеханических свойствах. Как известно, катионы Co^{3+} при нагревании испытывают фазовый переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние, сопровождаемое сильными объемными изменениями. Кроме того, для кобальтитов характерна существенная отдача кислорода из решетки при нагревании или умеренном восстановлении (которое, например, может происходить при катодной поляризации), что также приводит к сильному расширению. Очевидно, что для обеспечения механической стабильности желательно снижение содержания кобальта и уменьшение уровня изменений

кислородного содержания в катодных материалах. В этой связи интерес представляют материалы, в которых кобальт частично или полностью замещен на другие катионы, при сохранении электропроводности и электродной активности исходной фазы.

В рамках данной работы были изучены материалы состава $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$ и $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuFeO_{5+\delta}$. Синтез оксидов проводился глицин-нитрантным способом из стехиометрических количеств $Pr(NO_3)_3\times6H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $FeC_2O_4\times2H_2O$, $Co(NO_3)_2\times6H_2O$, CuO, предварительно отожженного при 800 °C и растворенного в небольшом количестве HNO_3, а также глицина. Керамические образцы полученных материалов были изготовлены при 1050-1100 °C на воздухе. Рентгеноструктурный анализ выявил образование практически однофазных соединений, с возможным содержанием CuO на уровне погрешности метода. Вывод относительно упорядочения в А-подрешетке по данным РФА сделать затруднительно; необходимо использование более чувствительных методов структурного анализа.

Методом высокотемпературной дилатометрии показано, что коэффициенты термического расширения (КТР) для $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$ и $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuFeO_{5+\delta}$ на воздухе составляют 22.8×10^{-6} и 19.2×10^{-6} K^{-1}, соответственно. Замещение кобальта железом существенно снижает уровень термического и химического расширения, однако для обеспечения механической стабильности катодных слоев рекомендуется изготовление композитных электродов.

Содержание кислорода, определенное методом термогравиметрии (ТГА) путем восстановления изучаемых материалов в потоке H_2-Ar до стехиометрической смеси $1/2Pr_2O_3+1/2BaO+1/2SrO+Cu+Fe(Co)$, изменяется в диапазоне 5.45-5.60 для $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuFeO_{5+\delta}$ и 5.1-5.2 для $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$ (Рис. 1.1А). На Рис. 1.1В показано изменение средней степени окисления катионов в В-подрешетке при охлаждении, исходя из предположения, что катионы празеодима в перовскитах существуют преимущественно в состоянии +3. Такое поведение для $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$ может наблюдаться, например, в том случае, если медь находится в состоянии +2, а кобальт при охлаждении окисляется от +3.2 до +3.4. Данное состояние соответствует 20-40%-ому содержанию дырочных носителей заряда, благодаря чему материал обладает достаточно высокой проводимостью (200-500 См/см) в данном температурном интервале, увеличивающейся с понижением температуры благодаря генерированию дополнительных носителей заряда (Рис. 1.2). Стоит также обратить внимание на существенное изменение характера проводимости при 500-600 ºС, которое может быть обусловлено спиновыми изменениями атомов Co^{3+}.

Изменение кислородного содержания при охлаждении от 850 ºС до 600 ºС на воздухе, представленное на Рис. 1А, составляет ~0.10 и ~0.15 для Co- и Fe-замещенного материала, соответственно. Данная тенденция несколько противоречит более высокому значению КТР для $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$, если предположить, что объемные изменения, связанные со спиновым переходом, или повышенная кислородная отдача при низких температурах оказывает более сильное влияние на расширение, чем изменения состава в указанном температурном диапазоне.

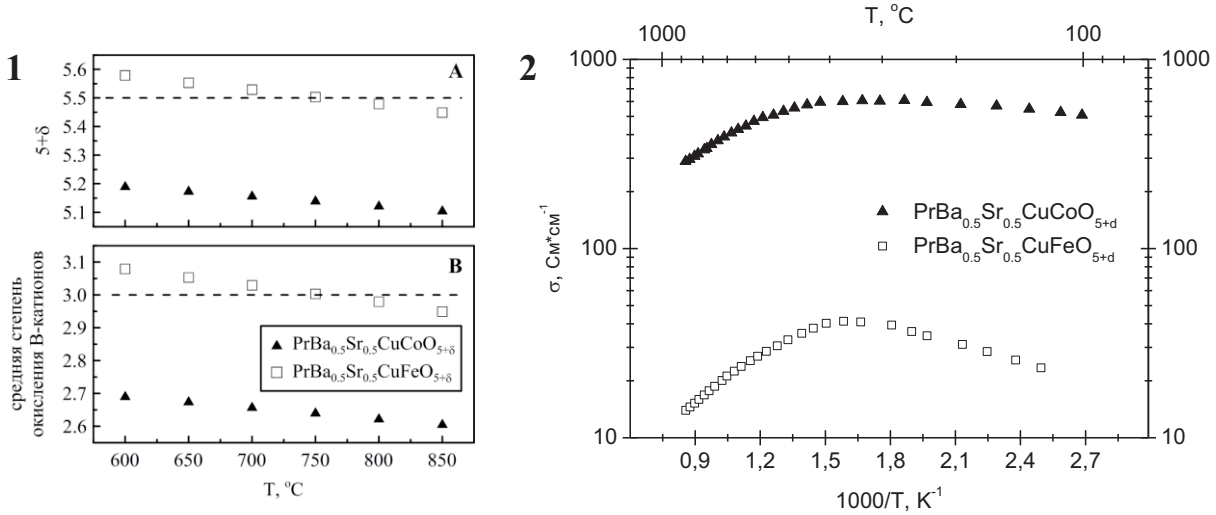


Рис. 1. 1: содержание кислорода в $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$ и $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuFeO_{5+\delta}$ на воздухе, определенное методом ТГА (А), и средняя степень окисления катионов в В-подрешетке, рассчитанная из предположения, что празеодим существует только в состоянии +3; 2: зависимость электропроводности от температуры в $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuCoO_{5+\delta}$ и $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuFeO_{5+\delta}$ на воздухе.

На основании указанных предположений для Fe-замещенного материала можно заключить, что степень окисления железа при температурах 600-700 ºС превышает +4. Поскольку при температурах измерения такая ситуация маловероятна, можно предположить, что медь или празеодим существуют в виде форм Cu^{3+} или Pr^{4+}. При этом, несмотря на более высокое кажущееся содержание дырочных носителей, присутствие указанных форм, а также высокое содержание Fe^{4+}, создает препятствия для электронного переноса, вследствие чего проводимость $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CuFeO_{5+\delta}$ на порядок ниже по сравнению с Co-замещенным аналогом. Очевидно, что выявление состояния катионов в данных материалов и его влияния на транспортные свойства требует дальнейшего изучения. Тем не менее, уровень проводимости данных материалов приемлем для испытания в качестве катодов ТОТЭ, хотя высокие значения КТР указывают на необходимость изготовления композитов на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-08-00831). Исследовательские методики и установки были разработаны при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] A. Tarancon, M. Buriel, J. Santiso, S.J. Skinner, J.A. Kilner, “Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *J. Mater. Сынем.*, vol. 20, pp. 3799-3813 (2010).

[2] J.H. Kim, Y. Kim, P.A. Connor, J.T.S. Irvine, J. Bae, W. Zhou, “Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $SmBaCo_2O_{5+d}$, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, vol. 194, pp. 704-711, (2009).

[3] B. Wang, G. Long, Y. Ji, M. Pang, X. Meng, “Layered perovskite $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CoCuO_{5+d}$ as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *J. Alloys Compnd.*, vol. 606, pp. 92-96 (2014).

The effect of yttria and ytterbia doping on phase stability and ionic conductivity of ScSZ solid electrolytes

A.O. Zhigachev[1], D.V. Zhigacheva[1], N.V. Lyskov[2]

[1]*Tambov State University, Russia, Tambov, Zashitniy per., b. 7*
[2]*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Russia, Chernogolovka, Acad. Semenov av. 1*

e-mail: andreyzhig2009@gmail.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.70

Fuel cells provide an efficient and clean way of energy production by direct conversion of chemical energy of hydrogen or hydrocarbon fuels to electrical energy. [1] Invention of novel, more effective fuel cells designs and development of new materials for the fuel cells is crucial for wider use of clean energy production methods and for the sustainable development.

Performance of solid oxide fuel cells (SOFCs) is greatly affected by the properties of electrolyte material used in them and by its compatibility with electrode materials [2]. Scandia-stabilized zirconia (ScSZ), has the highest ionic conductivity among stabilized zirconia ceramics and is, respective one of the most promising solid electrolyte materials for SOFCs. [3] Unlike ceria, it does not suffer from cation reduction and appearance of electronic conductivity However, ScSZ solid electrolytes might undergo transformation from high-conducting cubic phase to low-conducting rhombohedral state at cooling to about 500-700°C. [4] It limits application of pure ScSZ as electrolyte in IT-SOFCs.

A general approach to overcoming this limitation consists in co-doping of ScSZ with other oxides, used for stabilization of cubic zirconia phase, such as yttria, ceria, ytterbia, and calcia [5-7]. Typically, certain amount of scandia is replaced with the same amount of alternative doping oxides [5]. However, it might be beneficial to use slightly lower amounts of doping oxides per each unit of scandia removed, since lower quantities of yttria and ytterbia are required to reach maximum conductivity in YSZ/YbSZ. In the present paper, we consider the effect of co-doping ScSZ with yttria and ytterbia on the structure, phase composition and ionic conductivity of the material.

In the present study we have prepared ScSZ solid electrolytes doped with Y2O3 and Yb2O3. Concentrations of Sc2O3 and Y2O3/Yb2O3 were chosen to be linear combinations of Sc2O3 and Y2O3/Yb2O3 optimal contents in ScSZ and YSZ/YbSZ solid electrolytes, respectively. The following molar contents of dopants were chosen based on the previously reported results [28-30]: Sc2O3 – 10%, Y2O3 – 8%, Yb2O3 – 8%. We have studied samples with the dopants contents 10% Sc, 8% Sc + 1.6% Y, 6% Sc + 3.2% Y, 8% Sc + 1.6% Yb, 6% Sc + 3.2% Yb. The compositions are further marked, respectively, Sc10, Sc8Y1.6, Sc6Y3.2, Sc8Yb1.6, Sc6Yb3.2.

Powders of the required compositions were prepared via chemical co-precipitation route. We have used ZrOCl2·8H2O, Sc(NO3)3·4H2O, Y(NO3)3·6H2O, Yb(NO3)3·5H2O salts of 99.8% purity (Chemcraft, Russia) as precursors. Dried powders were uniaxially pressed in a steel die at 200 MPa with holding time of 15 min into disks with diameter of 8 mm and thickness of 2 mm. The disks were sintered at 1500°C for 6 h in air; heating and cooling rates were 2°C/min to avoid microcracking of the specimens.

Phase composition and crystal lattice parameters of the sintered ceramics were investigated at room temperature using X-ray diffraction (XRD) technique (D2 Phaser, Bruker AXS). Scanning electron microscopy (SEM) was implemented to assess microstructure and average grain size of sintered samples; SEM images were taken on the polished surfaces. Apparent density of the sintered samples was estimated using Archimedes method, by submersion into distilled water.

Conductivity of ceramic samples was measured by AC impedance spectroscopy using a two-electrode technique in the temperature range of 500–900 °C in air. Pt paste (Heraeus) was brushed onto both faces of the dense sintered pellets to serve as the electrodes and fired at 900°C for 3 h in air. Impedance spectra were recorded using a P-5X impedance spectrometer (Electrochemical Instruments Ltd., Russia) over the frequency range of 500 kHz–1 Hz at a signal amplitude of 10 mV. Fitting of impedance spectra was carried out by ZView software (Scribner Associates, Inc.). The sample temperature was controlled by Pt-Pt/Rh thermocouple placed near the sample.

After sintering we have received dense ceramic pellets, about 6 mm in diameter and 1.5 mm in height. The pellets had homogeneous appearance and no visible defects, such as cracks or lamination areas. Apparent relative density of all the samples was in the range of 96-98% of the theoretical density, calculated from X-ray diffraction data and known composition of the material. Average grain size calculated from SEM images for all samples was about 4-6 μm.

XRD analysis of the sintered samples showed difference in their phase composition. While specimens of ScSZ co-doped with Y_2O_3 and Yb_2O_3 consisted only of cubic zirconia phase, XRD pattern of the 10Sc sample containing no co-dopants had additional intensive reflections. These reflections correspond to rhombohedral zirconia phase, which is known to appear in ScSZ electrolytes upon cooling to 500-700°C depending on scandia content. XRD patterns of all studied samples are given for comparison in figure 1. Addition of yttria or ytterbia in the chosen concentrations fully suppresses formation of rhombohedral zirconia phase at room temperature.

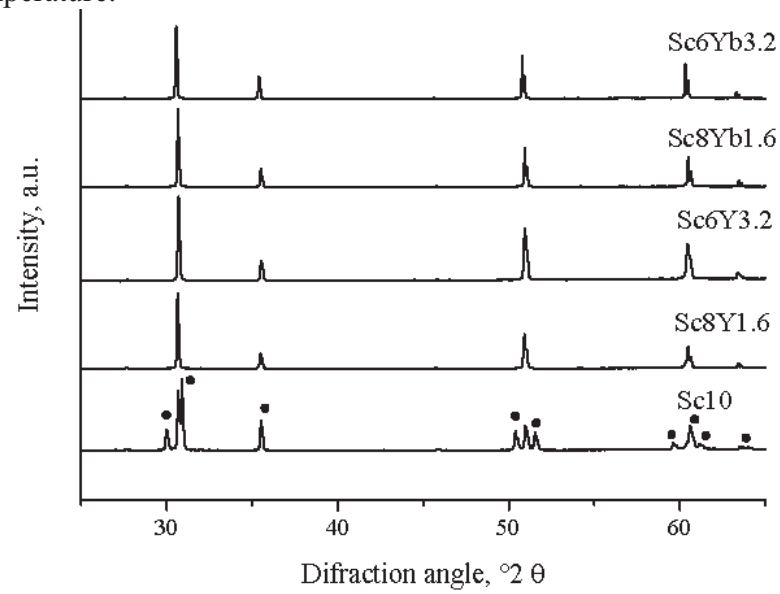


Fig. 1. XRD patterns of all studied samples. Reflections of rhombohedral phase are marked with circles.

Figure 2 shows Arrhenius plot for the total ionic conductivity for all the studied samples. It can be seen that doping with the chosen amounts of yttria and ytterbia lowers ionic conductivity of the sintered electrolytes. Even doping with 1.6 mol% of yttria accompanied with removal of 2 mol% of scandia results in conductivity drop at 900°C from 0.19 S/cm to 0.16 S/cm. The difference is well beyond standard ionic conductivity measurement error of 3%.

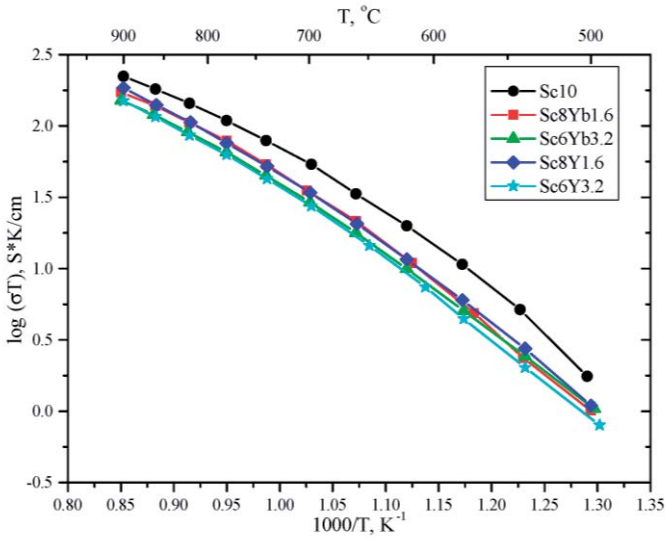


Fig. 2 Arrhenius plot for the total conductivity of Sc10, Sc8Yb1.6, Sc6Yb3.2, Sc8Y1.6, Sc6Y3.2 solid electrolytes.

Typically, ScSZ is doped with various oxides to suppress spontaneous transformation from rhombohedral to cubic zirconia phase in ScSZ can be suppressed. Usually 1 unit of Sc_2O_3 with 1 unit of doping oxide. In the present work we assumed that doping with less than 1 unit of yttria or ytterbia per unit of scandia can not only suppress the phase transformation but also may results in improved ionic conductivity. The results obtained in the present work indicate that this assumption was incorrect for doping with either yttria or ytterbia. The general drop in conductivity is attributed to drop in a concentration of oxygen.

Литература

[1] D. Stolten, B. Emonts "*Fuel Cells Science and Engineering*", Wiley-VCH (2012).
[2] S.C. Singhal, K. Kendall "*High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*", Elsevier (2003).
[3] S.P. Jiang, Y. Yan. "*Materials for High-Temperature Fuel Cells*", Wiley-VCH (2013).
[4] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, "Scandia–Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation", *Solid State Ionics*, vol.136-137, pp. 91-99 (2000).
[5] S. Omar, W.B. Najib, W. Chen W, N. Bonanos, "Electrical Conductivity of 10 mol% Sc_2O_3–1 mol% M_2O_3–ZrO_2 Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.95, N6, pp. 1965-1972 (2012).
[6] V. Shukla, A. Kumar, I.L. Basheer, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar, "Structural Characteristics and Electrical Conductivity of Spark Plasma Sintered Ytterbia Co-doped Scandia Stabilized Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.100, N1, pp. 204-214 (2017).
[7] S. Ramesh, C.K. Ng, C.Y. Tan, W.H. Wong, C.Y. Ching, A. Muchtar, M.R. Somalu, S. Ramesh, H. Chandran, P. Devaraj, "Effects of Sintering on the Mechanical and Ionic Properties of Ceria-Doped Scandia Stabilized Zirconia Ceramic", *Ceram. Int.*, vol.42, N13, pp. 14469-14474 (2016).

Спекаемость, транспортные и термомеханические свойства флюоритоподобных твердых растворов на основе $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$

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

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

Sintering, transport and thermochemical properties of fluorite-like $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$

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

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.39

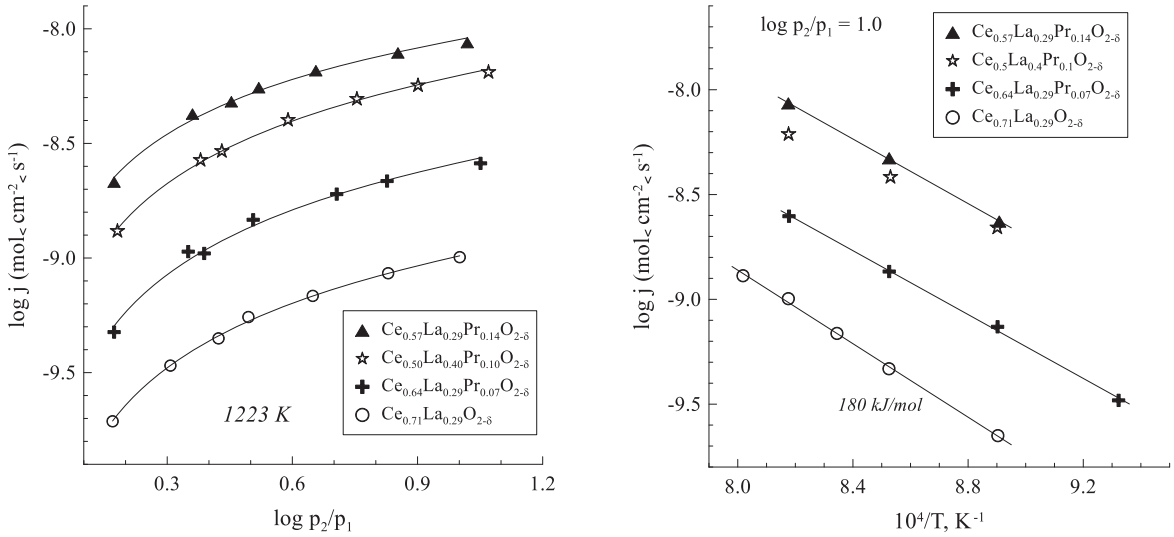
Близость коэффициентов термического расширения (КТР), высокая ионная или смешанная ионно-электронная проводимость компонентов электродов ячейки твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) и минимальные объемные изменения при редокс-циклировании являются одними из ключевых требований к материалам ТОТЭ. Кроме того, для оптимизации процедуры изготовления слоев электрода, электролита, защитных подслоев, а также для адекватной герметизации ячейки необходима информация относительно закономерностей спекания соответствующих компонентов. В данной работе проведен сравнительный анализ термомеханического поведения, закономерностей спекания и оценка транспортных характеристик смешанных ионно-электронных проводников $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ (x=0.29-0.40, y=0-0.20), которые имеют потенциал применения в качестве компонентов композиционных электродов и многофункциональных электродных подслоев [1-3].

Однофазные высокодисперсные порошки $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ получали с помощью глицин-нитратного метода; детали синтеза подробно описаны ранее [1]. Финальный отжиг порошков проводили при 1223 К в течение 4 ч. Газоплотную керамику для исследования электротранспортных и термомеханических свойств получали с помощью одноосного гидравлического прессования (~100 МПа) порошков в виде дисков диаметром 27 мм и толщиной 2.5-3 мм. Спекание прессовок проводили при 1723 К в течение 10 ч на воздухе со средней скоростью нагрева/охлаждения не более 2.5°С/мин. Полученные материалы были аттестованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микрозондового рентгено-флюоресцентного анализа.

Изучения особенностей спекания спрессованных порошков и термического расширения керамики $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ проводились дилатометрическим методом на установке Linseis L75VS1400 при 300-1623 К на воздухе со скоростью нагрева 3 К/мин. Введение празеодима в подрешетку церия приводит к росту КТР от 13.5×10^{-6} K^{-1} для $Ce_{0.60}La_{0.40}O_{2-\delta}$ до 19.0×10^{-6} K^{-1} для $Ce_{0.40}La_{0.40}Pr_{0.20}O_{2-\delta}$. Допирование празеодимом также повышает спекаемость материалов, которая составляет 18% при 1623 К.

Удельная электропроводность измерена стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале парциальных давлений кислорода ($p(O_2)$) от 10^{-20} до 0.5 атм при 973-1223 К. Установлено, что твердые растворы $(Ce,La)O_{2-\delta}$ в окислительной области являются анионными проводниками с числами ионного переноса свыше 0.99 во всем температурном интервале. Увеличение содержания празеодима приводит к росту общей проводимости и величины кислородного потока в окислительной области

(рис 1). При этом явного влияния на энергию активации кислородных потоков концентрация празеодима не оказывает, предполагая, что допирование празеодимом приводит лишь к появлению дополнительных носителей заряда (дырок), без существенного изменения механизма их переноса. Эти же выводы можно сделать при изучении влияния содержания празеодима на парциальную дырочную проводимость, обсуждение которой предложено в работах [1-2]. Снижение парциального давления кислорода приводит к росту электронной проводимости *n*-типа. Разработаны и апробированы дефектные модели, описывающие изменения удельной электропроводности при различных $p(O_2)$. С помощью регрессионнного анализа изотерм проводимости в восстановительной области при $p(O_2)=10^{-20}$-10^{-8} атм оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, расчитаны парциальные ионная и электронная *n*-типа проводимости.



а б

Рис. 1. Зависимости кислородного потока через мембраны $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ толщиной 1 мм от соотношения $p(O_2)$ над внешней и внутренней поверхностью мембраны (а); температурные зависимости кислородных потоков при фиксированном градиенте $p(O_2)$ (б)

Работа была выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] А.И. Иванов, А.А. Загитова, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Синтез и смешанная проводимость $Ce_{1-x-y}La_xPr_yO_{2-\delta}$ для каталитически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов”, *Альтернативная энергетика и экология*, т.160, №20, с.15-25 (2014).

[2] А.И. Иванов, В.В. Колотыгин, М.В. Патракеев, А.А. Марков, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Кислородная нестехиометрия и транспортные свойства смешанных проводников $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$.”, *Электрохимия*, т.54, №6, с.561–569 (2018).

[3] А.И. Иванов, И.И. Зверькова, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $Ce_{0.6-x}La_{0.4}Pr_xO_{2-\delta}$ как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов.”, *Электрохимия*, в печати (2019).

Получение электроактивных полимерных материалов на основе порфина с центральными ионами переходных металлов и их каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода

О.И. Истакова[1], Д.В. Конев[1,2], М.А. Воротынцев[1,2,3,4]

[1]ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Семенова, д.1
[2]РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9
[3]МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1
[4]ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France

Production of electroactive polymeric materials based on porphin with central ions of transition metals and their catalytic properties in the reaction of oxygen electroreduction

O.I. Istakova[1], D.V.Konev[1,2], M.A. Vorotyntsev[1,2,3,4]

[1] Institute for Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1
[2] D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 125047, Moscow, Miusskaya square, 9
[3] M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Leninskie Gory, 1
[4] ICMUB, UMR 6302 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France

e-mail: oistakova@gmail.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.72

В последнее время полимерные пленки на основе порфина магния MgP привлекают большое внимание в связи с их оригинальными свойствами [1, 2].

Найденные способы замены центрального иона в подобных полипорфиновых пленках открывают перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра MeN_4 (Me = Fe, Co, Mn), широко используемого в этом качестве в других системах. Использование самого распространенного метода металлирования тетрапиррольного гетероцикла – препаративной обработки свободного основания раствором соли желаемого иона – позволило нам получить полипорфины цинка и кобальта [2]. Однако для подобных препаративных методов металлирования имеется ряд недостатков: возможное загрязнение покрытия продуктами гидролиза солей, а также нарушение адгезии и сплошности электроактивного слоя, длительность процесса, высокая температура и вытекающие из этого повышенные требования к термической стабильности подложки.

Цель настоящей работы – разработка альтернативного метода металлирования полипорфиной пленки, заключающегося в замене термообработки электрохимической поляризацией электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – кобальта и марганца). В рамках данной работы методом электрополимеризации были получены пленки полипорфина магния pMgP, которые подвергались затем деметаллированию в растворе трифторуксусной кислоты согласно методике [2]. Далее пленки подвергались металлированию путем электрохимический поляризации электрода в ацетонитрильном растворе перхлората кобальта, а также перхлората марганца. Каталитические свойства полученных пленок были протестированы в реакции электровосстановления кислорода.

Литература

[1] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz, “Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential.”, *Electrochimica Acta*, vol.55, №22, pp.6703-6714 (2010).

[2] D.V. Konev, C.H. Devillers, K.V. Lizgina, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, L.A. Maiorova-Valkova, M.A. Vorotyntsev, “Synthesis of new electroactive polymers by ion-exchange replacement of Mg (II) by 2H+ or Zn (II) cations inside Mg (II) polyporphine film, with their subsequent electrochemical transformation to condensed-structure materials.”, *Electrochimica Acta*, vol.122, pp.3-10 (2014).

Физико-химические свойства и стабильность алюмосиликатных стеклогерметиков для ТОТЭ

Д.А. Крайнова[1,2], Н.С. Саетова[1], А.А. Расковалов[1], 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

Physical-chemical properties and stability of alumina-silica glass-ceramic sealants for SOFC

D.A. Krainova[1,2], N.S. Saetova[1], A.A. Raskovalov[1], 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
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.44

Одной из наиболее серьёзных проблем при разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является организация плотного контакта между единичными элементами. Использование стеклообразных и стеклокерамических высокотемпературных герметиков позволяет создать газоплотное соединение обладающее высокой устойчивостью, как в окислительной, так и в восстановительных атмосферах [1]. Благодаря возможности варьировать состав стекол в широком диапазоне концентраций компонентов, возможно создание герметика с заданными термическими свойствами и высокой химической устойчивостью к соединяемым материалам. Немаловажный аспект в применении стеклогерметиков – явление кристаллизации стекол, как процессе соединения, так и в ходе длительной эксплуатации топливных элементов, которое приводит к изменению его свойств. Помимо очевидного изменения величины коэффициента термического расширения (КТР), изменяется и химическая устойчивость стеклогерметика, поэтому важным этапом при исследовании свойств таких материалов является изучение их стабильности в контакте с материалами устройства, а также кинетики кристаллизации в условиях длительной выдержки при рабочих температурах ТОТЭ.

Ранее нами был получен и исследован ряд стёкол натриево-алюмосиликатной системы, содержащих разные концентрации стеклообразующих и модифицирующих оксидов, а также оксиды редкоземельных металлов, проведено комплексное исследование физико-химических свойств данных стёкол различными методами [2,3]. На основании полученных результатов определен наиболее перспективный состав, обладающий оптимальным значением КТР, лучшей химической стабильностью и минимальным количеством дефектов в процессе склейки, который в дальнейшем был успешно использован для коммутации трубчатых единичных элементов с несущим электролитом на основе стабилизированного оксида циркония и жаростойких сплавов в качестве интерконнектора.

В ходе настоящей работы проведены исследования кинетики кристаллизации выбранного состава стеклогерметика, а также исследовано его взаимодействие с хром-содержащим сплавом интерконнектора в условиях длительной выдержки при рабочей температуре ТОТЭ (850 °C).

Изучение процессов кристаллизации проводилось при помощи метода РФА на образцах стеклогерметика с различной предысторией: без дополнительной

термообработки (as-cast) и термообработанных в режиме склейки ТОТЭ (after T_s). Контрольные образцы выдерживали при температуре 850 °С в течение 125, 250, 500 и 1000 ч. Согласно полученных данным (Рис. 1), максимальный рост доли кристаллической фазы в герметике происходит после термообработки при температуре склейки и в течение первых 125 часов, после чего не наблюдается значительных изменений.

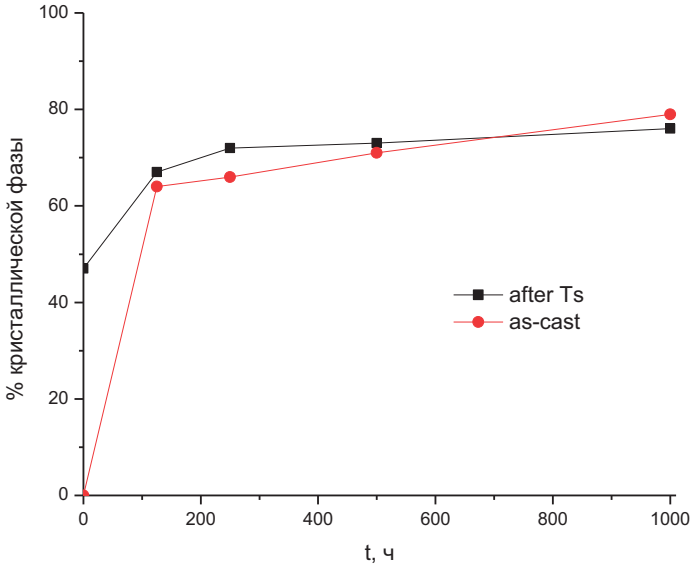


Рисунок 1 – Зависимость степени кристалличности стеклогерметика состава SiO_2-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3 от времени выдержки

Химическая стабильность стеклогерметиков в контакте с соединяемыми материалами была изучена методом РЭМ на склейках YSZ/стекло/Crofer22APU. Образцы выдерживались при 850 °С в течение 125, 250 и 500 ч. Согласно полученным микрофотографиям (Рис. 2), на протяжении всего времени исследования не наблюдается деградации стеклогерметика выбранного состава на границе, как с электролитом, так и с интерконнектором. Толщина диффузионного слоя хрома на границе с интерконнектором незначительно меняется со временем выдержки от ~1,5 до 3 мкм, образования хроматов не наблюдается, несмотря на отсутствие защитного покрытия интерконнектора. Химическое взаимодействие стекла с керамикой YSZ отсутствует.

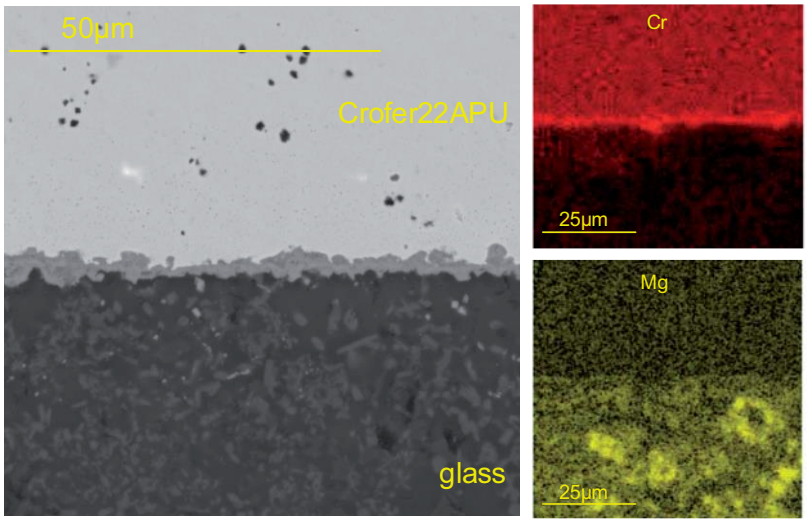


Рисунок 2 – Микрофотография соединения YSZ/стекло/Crofer22APU после выдержки в течение 500 ч.

Таким образом, разработанный состав стеклогерметика подтвердил свою перспективность для использования в реальных твердооксидных электрохимических устройствах и соответствие всем требованиям, предъявляемым к данным материалам.

Исследования выполнены при частичной поддержке РФФИ, грант № 17-58-04116. При проведении исследований использовалось оборудование Центров коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН.

Литература

[1] B. Karmakar “Glass and glass-ceramics for solid oxide fuel cell (SOFC) sealants”. In: Functional glasses and glass-ceramics processing, Properties and Applications, 2017; pp.281−293.
[2] N.S. Saetova, D.A. Krainova, A.V. Kuzmin, et al. “Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells”, J. Mater. Sci., vol. 54, N6, pp.4532–4545 (2019).
[3] D.A. Krainova, S.T. Zharkinova, N.S. Saetova, et al. “Influence of cerium oxide on properties of glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells”, Rus. J. Appl. Chem., vol. 90, N8, pp.1047–1053 (2017).

Исследование составляющих напряжения топливного элемента PEM FC в «критических» режимах работы

М.А. Климова[1,2], Р.Г. Боллдин[1], А.В. Чижов[1], С.И. Нефедкин[1,2]

[1] НИУ «МЭИ», 111250 г. Москва, Красноказарменная, 14
[2]Российская компания «BM Power/БИ ЭМ Пауэр» 121205, Россия, Москва, Большой бульвар, 42с1, Инновационный центр Сколково

The study of the components of the voltage of PEM FC in "critical" modes of operation

M.A. Klimova[1,2], R.G. Boldin[1], A.V. Chizhov[1], S.I. Nefedkin[1,2]

[1] National Research University "MPEI", Krasnokazarmennaya 14,111250, Moscow, Russia,
[2] BMPower, RU Skolkovo Innovation Center,12120542/1Bolshoy boulevard, Moscow, Russia

e-mail: klimovam_a@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.84

При работе топливного элемента с твердым полимерным электролитом (PEM FC) возможно появление критических режимов работы, в частности режима кислородного голодания. Он возникает, когда по каким-то причинам внезапно прекращается подача воздуха на катод. Это может быть связано с локальным затоплением пор газодиффузионного электрода, закупоркой каналом биполярной пластины. Для изучения процессов, протекающих на электродах в этих режимах, использовался исследовательский стенд, который включал: тестовую станцию топливных элементов Hydrogenics G-40, тестовую ячейку Electrochem (5 см^2), генератор водорода HOGEN® GC 600(чистота 99,995%), потенциостат PARSTAT 2273-Pot-Gal-FRA, микро электроды сравнения Ag/AgCl, высокоомные вольтметры. Стандартный МЭБ, состоял из мембраны Nafion 211, катализатора JM HiSPEC, нанесенного на мелкопористый слой газодиффузионного электрода и спрессованного по стандартной методике. Между электродом и мембраной, как со стороны катода, так и со стороны анода устанавливались ионопроводящие фитили, которые опускались в раствор, где находился электрод сравнения [1].

Исходное снятие вольтамперной и поляризационных характеристик показало, что поляризация катода в номинальном режиме работы топливного элемента значительно превышает поляризацию анода и омическую поляризацию, которые близки между собой.

Навязывание топливному элементу режима кислородного голодания приводит к значительному смещению потенциалов электродов, при этом за счет высокой поляризации катода его потенциал смещается в водородную область и на нем может протекать процесс катодного выделения водорода. Поляризация анода из-за падения скорости процесса окисления водорода снижается так, что общее напряжение топливного элемента в режиме «кислородного голодания» стремится к нулю. После выхода из режима «кислородного голодания» происходит восстановление и некоторое повышение напряжения топливного элемента, причем за счет снижения поляризации как катода, так и анода. Таким образом напряжение топливного элемента в СТЕКе может служить источником информации о наступлении критических режимов работы, например режима «кислородного голодания». Определение поляризационных

характеристик PEM FC позволяет исследовать и другие критические режимы работы топливного элемента.

Литература

[1] Нефедкин С.И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной энергетики. /М: Изд-во МЭИ, 2008 - 207 с.

Влияние состава и толщины субмикронных слоев $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{2-\delta}$ (R=Y, Sm, Tb) на электрохимические свойства границы YSZ / $La_2NiO_{4+\delta}$

А.И. Коврова[1], В.П. Горелов[1], Е.С. Тропин[1,2], Д.А. Осинкин[1,2], А.В. Кузьмин[1,2]

[1] ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Россия
[2] УрФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия

Influence of the composition and thickness of submicron $Ce_{0.8}R_{0.2}O_{2-\delta}$ (R = Y, Sm, Tb) layers on the electrochemical performance of the YSZ / $La_2NiO_{4+\delta}$ interface

A.I. Kovrova[1], V.P. Gorelov[1], E.S. Tropin[1,2], D.A. Osinkin[1,2], A.V. Kuzmin[1,2]

[1]The Institute of High Temperature Electrochemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 20 Akademicheskaya st., Yekaterinburg 620137, Russia
[2] Ural Federal University, 19 Mira street, Yekaterinburg 620002, Russia

e-mail: a.vshivkova@ya.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.88

Одним из приоритетных направлений создания альтернативных источников энергии является разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Современный тренд в разработках ТОТЭ предполагает снижение температуры эксплуатации до 600-800 ^{o}C. Снижение рабочей температуры позволит применять недорогие конструкционные материалы, увеличить срок службы вследствие снижения деградационных процессов, упростить конструкции и перейти к экономически выгодным тонкопленочным материалам и технологиям [1]. Уменьшение рабочих температур сопровождается возрастанием не только омических, но и поляризационных потерь, что создает проблему разработки более эффективных электродов.

Перспективной основой для катода среднетемпературных ТОТЭ является никелат лантана $La_2NiO_{4+\delta}$ (LNO). Однако катодные материалы, содержащие оксид лантана, вступают во взаимодействие с электролитами на основе оксида циркония с образованием низкопроводящих интерфейсных фаз, что приводит к резкому ухудшению характеристик ТОТЭ. В подавляющем большинстве случаев для нанесения барьерных, предотвращающих взаимодействие, слоев на основе оксида церия используют высокотехнологичные методы, например, магнетронное напыление [2].

Ранее нами был обнаружен эффект резкого увеличения поляризационной проводимости электродов (на несколько порядков величины) в случае их импрегнации пленочными формами электроактивных оксидов, в отличие от обычно применяемой импрегнации порошковыми формами [3]. Импрегнация пленочными формами осуществляется простым растворным методом и этот же метод позволяет реализовать барьерный слой, препятствующий химическому взаимодействию оксидных электродов с твердым электролитом. Таким образом, растворным методом можно реализовать гетероструктуры электрод/нанопленка, которые будут выполнять двойную функцию – блокировать химическое взаимодействие и одновременно резко повышать эффективность электродной реакции.

В настоящей работе исследованы условия формирования тонких пленочных покрытий из сложных оксидов $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ (далее Ce20R, где R=Sm, Tb, Y) растворным методом на подложках ZrO_2 + 9.5мол. %Y_2O_3 (YSZ) и

изучено влияния природы катиона-допанта и толщины покрытия на электрохимические характеристики катодов на основе LNO.

Защитный слой получали растворным методом из 1.5% (в пересчете на Ce20R-оксиды) растворов с последующей термической обработкой при 1200 °C в режиме медленного нагрева, при котором обычно синтезируются пленки оксидов. Для увеличения толщины барьерной пленки процедуру повторяли. Были приготовлены образцы путем одно-, двух- и пятикратного повторения цикла. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что барьерные покрытия Ce20R образуют на поверхности электролита твердые растворы со структурой флюорита. На дифрактограммах барьерных покрытий присутствуют и линии подложек YSZ, интенсивность которых уменьшается с увеличением количества наносимых слоев. Как нами было показано ранее [4], при использовании данной методики образуются эпитаксиальные пленки. Однако в местах углублений, пор, на краях подложки, где толщина пленки оказывается заметно больше оптимума из-за условий смачивания, наблюдается ее растрескивание. Благодаря этому возможно различить покрытие. На (рис. 1) показаны микрофотографии подложки на изломе, оценочная толщина одного покрытия с учетом избытка раствора при окунании составляет ~300 нм. Микроанализ подтвердил задаваемое соотношение церия и р.з.э. (Sm, Tb, Y) в оксидных пленках, а также присутствие циркония в пленке и церия в подложке, что подтверждает взаимное растворение YSZ и пленки Ce20R. Аналогичный процесс наблюдали в работе [5] при контакте керамических пластинок YSZ и Ce20Gd.

Поляризационные характеристики $La_2NiO_{4+\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$/$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ катодов (далее LNO-SDC/LNF) изучены методом импедансной спектроскопии, как для незащищенного покрытием электролита, так и с тонкослойными покрытиями Ce20R (R=Sm, Tb, Y) разной толщины. Для анализа спектров импеданса использован метод распределения времен релаксации (DRT) [6,7].

Поляризационное сопротивление R_η 50LNO+50SDC/LNF-катода в контакте с электролитом YSZ быстро увеличивается от 0.6 МОм до 50 МОм с уменьшением температуры от 850 до 700 °C. Энергия активации E_a составляет около 2.8 ± 0.2 эВ (рис. 2, прямая *1*). Ситуация резко меняется при наличии барьерных слоев. Нанесение на поверхность YSZ только одного слоя Ce20R (R=Sm, Tb, Y), при оценочной толщине ~300 нм, достаточно, чтобы резко уменьшить величину поляризационного сопротивления катода на 5-6 порядков, т.е. практически полностью исключить химическое взаимодействие между электролитом и электродом (рис. 2 прямые 2–10).

Анализ спектров импеданса методом расчета функции распределения времен релаксации (DRT) показал, что использование защитного слоя приводит к существенному изменению функции DRT. В частности, полностью исчезает низкочастотная стадия электродной реакции, регистрируемая в случае электрохимической ячейки без защитного покрытия, в области частот ниже 0.3 Гц при 850 °C. С увеличением количества защитных слоев и, следовательно, общей толщины защитного слоя почти всегда наблюдается уменьшение интенсивности и площади высокочастотного электродного процесса, регистрируемого в области частот 10^4 - 10^5 Гц. Принимая во внимание, что в данном частотном интервале, как правило релаксируются процессы, связанные с границей электрод/электролит, то наблюдаемое явление вполне ожидаемо, т.к. не образуется низкопроводящая фаза пирохлора на границе раздела. Влияние количества слоев защитного покрытия на вид функции DRT наиболее заметен в случае использования иттрия в качестве катиона-допанта к оксиду церия. При количестве слоев защитного покрытия равном пяти, функции DRT практически идентичны между собой для всех исследованных катионов-допантов, что говорит о некой индифферентности маршрута электровосстановления кислорода на исследуемой электродной системе к природе изученных катионов-допантов.

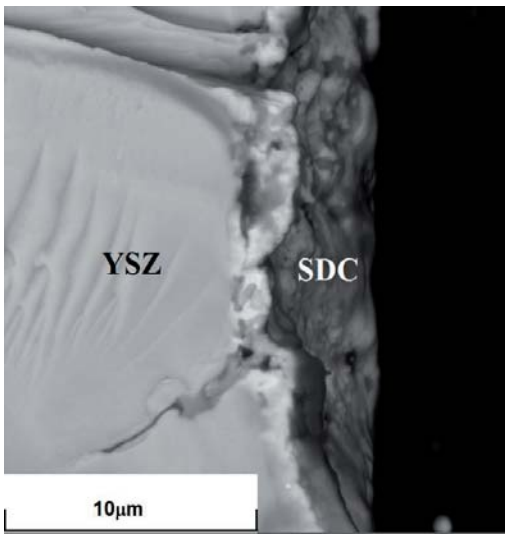


Рис.1. Микрофотография поперечного сечения (слома) YSZ с пятислойным барьерным покрытием $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-a}$

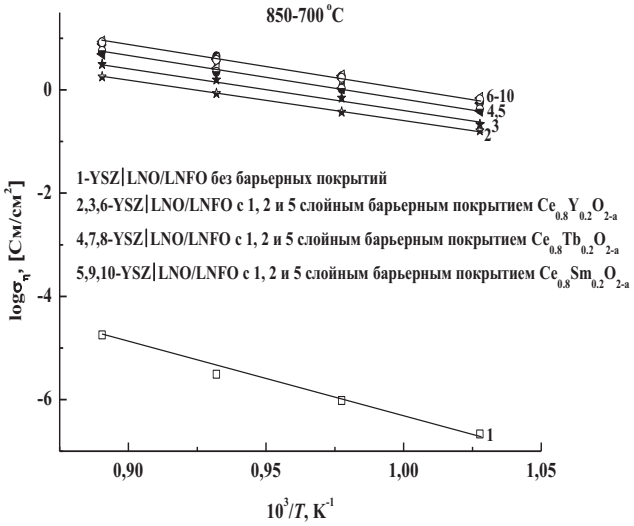


Рис.2. Зависимости поляризационной проводимости электрода в зависимости от состава защитного покрытия

Исследования выполнены в при частичной поддержке РФФИ (проект 17-08-01227). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

[1] L. Tao, X. Zhang, X. Wang, J. Yu., L. Li, "A review of zirconia-based solid electrolytes", Ionics, vol. 22, p. 2249 (2016).

[2] A.N. Koval'chuk, A.A. Solov'ev, I.V. Ionov, A.V. Kuz'min, D.A. Osinkin, A.S. Farlenkov, N.M. Bogdanovich, S.M. Beresnev, A.V. Shipilova, "Single SOFC with supporting Ni-YSZ anode, bilayer YSZ/GDC film electrolyte, and $La_2NiO_{4+\delta}$ cathode", Russian Journal of Electrochemistry, vol. 54., p. 541 (2018).

[3] А.И. Коврова, В.П. Горелов, "Характеристики Pt-электрода активированного пленками $Tb_{1-x}Ce_xO_{2-\alpha}$ в контакте с электролитом ZrO_2 +10 моль. % Y_2O_3", Электрохимия, Т. 55, С. 233 (2019).

[4] Л.А. Дунюшкина, А.И. Вшивкова А.И., В.П. Горелов и др., "Модификация поверхности твердого электролита из диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия, пленками ZrO_2, Y_2O_3 и ZrO_2 + 9 мол. % Y_2O_3", Электрохимия, Т. 46, С. 817 (2010).

[5] H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi, "Analysis of solid state reaction at the interface of yttria-doped ceria yttria-stabilized zirconia", Solid State Ionics, vol. 113, p. 279 (1998).

[6] A.L. Gavrilyuk, D.A. Osinkin, D.I. Bronin. The Use of Tikhonov Regularization Method for Calculating the Distribution Function of Relaxation Times in Impedance Spectroscopy. Rus. J. Electrochem. 53 (2017) 575–588.

[7] Гаврилюк А.Л., Осинкин Д.А., Бронин Д.И. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ. № 2018666840, “DRTcalc”.

Зернограничные фазовые переходы смачивания в высокохромистых сталях

О.А. Когтенкова[1], Б.Б. Страумал[1,2], Ю.О. Кучеев[2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]НИТУ «МИСиС», 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4

Grain boundary wetting phase transitions in high-chromium steels

O.A. Kogtenkova[1], B.B. Straumal[1,2], Y.O. Kucheev[2]

[1]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2
[2] National University of Science and Technology«MISiS», 119991, Moscow, Leninsky Prospect 4

e-mail: kogtenkova@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.20

Одним из ключевых элементов батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются биполярные и концевые токовые коллекторы. Данные элементы обеспечивают организацию надежного токосъема с площади электродов ТОТЭ, а также равномерное распределение топливной и окислительной газовых смесей. В настоящий момент токовые коллекторы для батарей ТОТЭ, зачастую, изготавливаются из ферритных нержавеющих сталей. Наиболее широкое распространение получили стали Crofer 22APU (20-24 масс.% Cr + 0.03% C + 0.3-0.8% Mn + 0.5% Si + 0.5% Cu + 0.5% Al + 0.02% S + 0.05% P + 0.03-0.20% Ti + 0.04-0.20% La + Fe) и Crofer 22H (20-24 масс.% Cr + 0.03% C + 0.04% N + 0.006% S + 0.8% Mn + 0.1-0.6% Si + 0.1% Al + 1.0-3.0% W + 0.2-1.0 Nb + 0.02-0.20% Ti + 0.04-0.20% La + 0.05% P + 0.5% Ni + 0.5% Cu + Fe) производства компании ThyssenKrupp AG (Германия).

В данной работе мы исследовали высокохромистую ферритную сталь, легированную вольфрамом и ниобием (Fe – 22.7 масс.% Cr – 2% W – 0.5.% Nb – 0.26% Si – 0.13% La – 0.09% Ti), идентичную коммерческому Crofer 22H, но без добавления Mn, перспективную с точки зрения использования для изготовления токовых коллекторов батарей твердооксидных топливных элементах планарной конструкции.

Свойства хромистых сталей, такие как жаропрочность, ползучесть сильно зависят от легирования сплавов и структуры, сформировавшейся в результате термической обработки. Значительный вклад в сопротивление ползучести хромистых сталей вносят выделяющиеся в процессе отпуска дисперсные вторичные фазы (карбонитриды типа MX, карбиды типа $M_{23}C_6$, фазы Лавеса и т.п.), которые являются эффективным барьером для движущихся дислокаций и вносят значительный вклад в стабильность структуры. Существенным условием высокого сопротивления ползучести является формирование в структуре устойчивых к коагуляции вторичных фаз, которые тормозят перестройку исходной структуры, что требует детального изучения влияния содержания легирующих элементов на фазовый состав стали, а также его изменения в процессе высокотемпературного нагружения. Как отмечают многочисленные отечественные, а также зарубежные исследования, наибольшее сопротивление ползучести достигается за счет комплексного легирования хромистых сталей (вольфрамом, ванадием, молибденом,

ниобием, кобальтом, никелем, азотом, бором), направленного на повышение термической устойчивости и степени дисперсности вторичных фаз.

Вторичные фазы могут выделяться не только в объеме (матрице) зерен, но и по границам зерен (ГЗ). Вторая твердая фаза может располагаться по границам зерен первой как в виде равновесных тонких или толстых прослоек, так и в виде отдельных линзовидных частиц. Морфология второй фазы определяется соотношением энергий границ зерен и межфазных границ и может зависеть как от температуры, так и от давления или концентрации легирующих элементов.

Сравнительно недавно были обнаружены так называемые фазовые переходы на границах зерен и начато их подробное исследование. К таким переходам можно отнести фазовый переход смачивания, происходящий в двух-, трех- и многокомпонентных системах. В результате такого фазового перехода граница зерен заменяется прослойкой зернограничной фазы. Условием реализации фазового перехода смачивания жидкой фазой является то, что при повышении температуры энергия границы зерен σ_{GB} оказывается выше энергии двух границ раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае граница зерен в равновесном контакте с жидкой фазой становится неустойчивой и заменяется слоем жидкой фазы, который проникает между зернами, разделяя их. Такие фазовые переходы смачивания наблюдали в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In, Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg [1–4]. Образование зернограничных прослоек может происходить и в случае двух твердых фаз. При этом переход от неполного смачивания твердой фазой к полному может происходить как с повышением, так и с понижением температуры [5–6]. В результате исследований зернограничных фазовых переходов на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии (коноды), описывающие свойства поликристалла с границами раздела. Расположение линий зернограничых фазовых переходов (конод) на объемных фазовых диаграммах, необходимо учитывать при разработке режимов термической обработки материалов, целенаправленно изменяя и задавая их свойства. Это позволит создавать новые материалы, соответствующие требованиям современных технологий. Так, например, данные о зернограничных фазовых превращениях смачивания второй твердой фазой в настоящее время начинают использовать для улучшения технологий производства малоуглеродистых феррито-перлитных сталей для трубопроводов и заэвтектоидных сталей с высоким содержание углерода.

Целью работы было изучение морфологии, образующихся на ГЗ, фаз Лавеса и исследование фазового перехода смачивания в высокохромистых ферритных сталях.

Образцы сплава отжигались в температурном интервале от 550 до 710 °C с шагом 40°C. С помощью сканирующей электронной микроскопии было показано, что образцы содержат зерна феррита, содержащие около 22.7 wt.% Cr, и включения фаз Лавеса, расположение которых (в матрице феррита или по границам зерен) сильно зависит от температуры (Рис. 1).

Для каждой температуры отжига было проанализировано около 100 границ зерен. Методом количественного анализа была установлена температурная зависимость доли смоченных границ зерен в поликристаллах. Полностью смоченными считались границы зерен, на которых прослойка второй фазы непрерывно проходила от одного тройного стыка границы до другого. Если прослойка на границе зерен прерывалась, то граница зерен считалась частично смоченной.

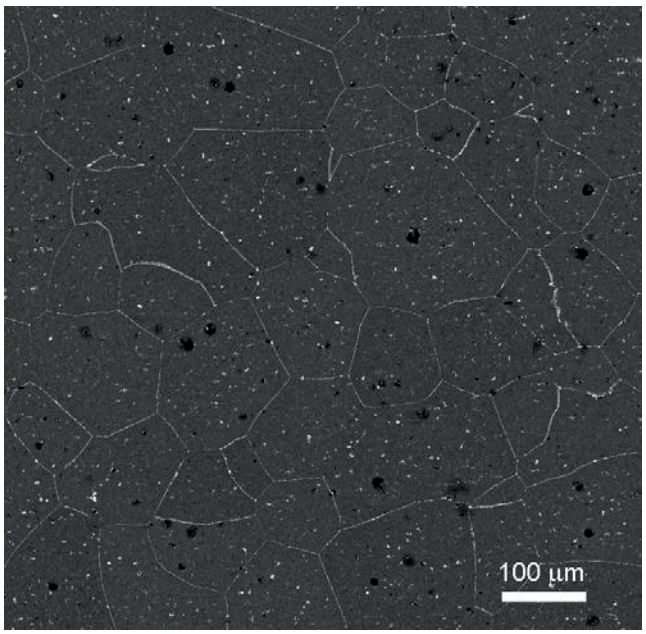


Рис. 1. Микроструктура исследуемого сплава при температуре 710°C. Темно-серым цветом показаны зерна феррита (матрица). Светло-серые прослойки по границам зерен и мелкодисперсные включения в ферритной матрице – фаза Лавеса.

Исходя из полученных данных следует, что выше температуры Кюри (680°C) доля смоченных границ убывает с повышением температуры. При понижении температуры отжига и при прохождении температуры Кюри, фаза феррита переходит в ферромагнитное состояние, что понижает смачиваемость границ зерен феррита фазой Лавеса. Это приводит к понижению доли смоченных границ, и как следствие, коагуляции включений фаз Лавеса на границах зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] B. Straumal, O. Kogtenkova, P. Zieba, “Wetting transition of grain-boundary triple junctions”, *Acta. Mate*r., vol. 56, pp. 925–933 (2008).
[2] B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova, P. Zieba, T. Czeppe, E. Bielanska, M. Faryna , “Thermal evolution and grain boundary phase transformations in severely deformed nanograined Al–Zn alloys”, *Acta Mater.*, vol. 56, pp. 6123–6131 (2008).
[3] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, B. Baretzky, “Grain boundary phase observed in Al–5 at.% Zn alloy by using HREM”, *Phil. Mag. Lett.*, vol. 87, pp. 423–430 (2007).
[4] Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. – М.: Наука, стр. 170, 181 (2003).
[5] A. Basu, J.D. Majumdar, S.M. Shariff, G. Sundararajan, J. Chakraborty, I. Manna, “ Laser surface engineering of austempered ball bearing steel”, *Scripta Mater.*, vol. 56, pp. 887–890 (2007).
[6] S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, P. Zie˛ba, B. Baretzky, “Inversed solid-phase grain boundary wetting in the Al–Zn system”, *J. Mater. Sci.*, vol. 46, N12, pp. 4349–4353 (2011).

Испытания $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ в качестве катодного материала высокотемпературных электролизеров

В.А. Колотыгин[1], А.И. Иванов[1], М.Р. Ромбаева[2], В.В. Хартон[1]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30, Главный корпус ТПУ, офис 128

Testing $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ as a cathode material for high-temperature electrolysis cells

V.A. Kolotygin[1], A.I. Ivanov[1], M.R. Rombaeva[2], V.V. Kharton[1]

[1]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2
[2]Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenina Av., 30
e-mail: kolotygin@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.78

Разработка эффективных и экономичных способов получения чистого водорода актуальна для решения энергетических задач и проблем органического или неорганического синтеза. Одной из перспективных технологий получения водорода является электролиз воды. Термодинамический и кинетический анализ показывает [1], что увеличение температуры, при которой проводится электролиз, повышает эффективность процесса, поэтому твердооксидные электролизеры (ТОЭ), функционирующие при температурах 600 - 1000 ºС, предпочтительны по сравнению с устройствами на основе жидкостных электролитов и полимерных мембран. Кроме того, интегрирование высокотемпературного электролизера, способного функционировать в качестве топливного элемента, с солнечными батареями и другими альтернативными источниками энергии позволяет, в зависимости от условий и потребностей, генерировать или расходовать полученный водород, что улучшает эффективность установки благодаря возможности непрерывного и дешевого производства электроэнергии.

Ключевым компонентом электролитической ячейки является топливный электрод, на котором происходит катодное восстановление воды или CO_2 соответственно до водорода или CO. Предыдущие исследования [2-4] показали, что перспективными материалами для функционирования в качестве катода являются молибден-замещенные ферриты стронция, $Sr(Fe,Mo)O_{3-\delta}$, обладающие достаточной стабильностью в широком диапазоне парциального давления кислорода ($p(O_2)$) и высокой электрохимической активностью в восстановительных условиях. Материалы проявляют сравнительно высокий уровень электронной проводности *n*-типа при низких $p(O_2)$, которая увеличивается при восстановлении [2]. Такое поведение позволяет ожидать увеличения электропроводности материалов и, как следствие, эффективности электродов на их основе при катодной поляризации, сопровождаемой снижением химического потенциала кислорода в электродной зоне.

Для первичных испытаний в качестве катода в данной работе был выбран материал состава $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$. Синтез был проведен глицин-нитратным способом из $Sr(NO_3)_2$, $FeC_2O_4\times2H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\times4H_2O$ и глицина. Финальный отжиг шихты проводился в потоке аргона при 1370 ºС в течение 10 часов. Материал устойчив в атмосфере влажного водорода и в аргоне; на воздухе при температурах выше 1200 ºС наблюдается образование $SrMoO_4$.

Установлено, что фаза $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ проявляет удовлетворительную химическую совместимость с $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) и $Ce_{0.6}La_{0.4}O_{2-\delta}$ (LDC) как минимум до 1400ºС, без признаков химического взаимодействия или существенной катионной диффузии. При контактном отжиге с твердыми электролитами $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ (8YSZ) и $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) происходит образование фаз $SrZrO_3$ и $LaSrGa_3O_7$ уже при 1200 ºС, что показывает необходимость нанесения защитного подслоя на основе замещенных оксидов церия при использовании таких твердых электролитов.

Для электрохимических испытаний были изготовлены ячейки на основе электролита LSGM, подслоя GDC и электрода $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$. Противоэлектрод и электрод сравнения были изготовлены их платиновой пасты; подробности изготовления ячеек и устройство измерительного стенда описано в [2]. На Рис. 1 представлены данные, полученные при катодной поляризации в смеси H_2-H_2O-N_2. Активность электрода $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ несколько меньше по сравнению с $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ [2], что может быть обусловлено различиями содержания молибдена, а также низким содержанием водяного пара в атмосфере (3%). Последний фактор приводит к появлению значительного низкочастотного вклада, который составляет более 50% от общего поляризационного сопротивления. Тем не менее, при увеличении катодного тока происходит некоторая активация электрода, проявляющаяся в снижении поляризационного сопротивления (Рис. 3) и уменьшении наклона поляризационной кривой (Рис. 2). В частности, суммарное поляризационное сопротивление уменьшается с ~1.7 Ом×см^2 до ~1.1 Ом×см^2 при увеличении катодного тока от 10 до 35 мА/см^2.

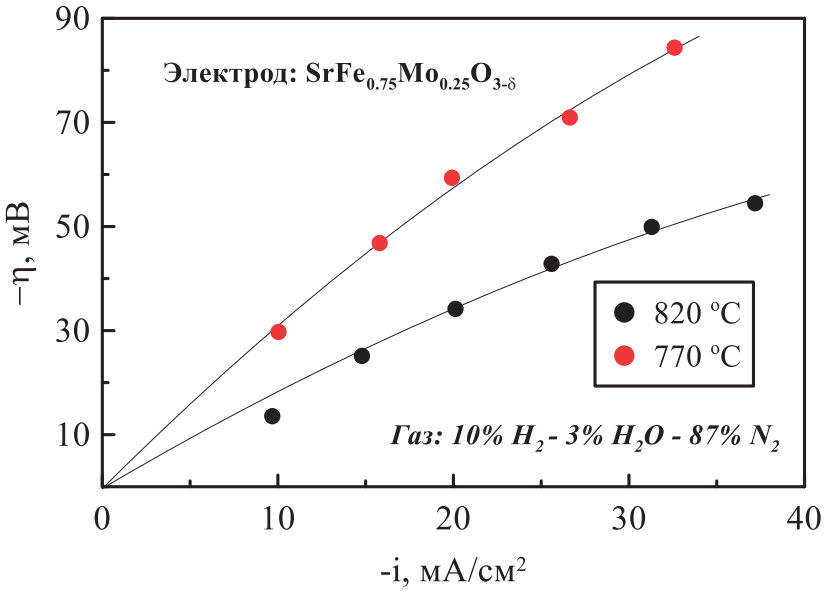


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные при катодном восстановлении воды на электроде $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ при 770 и 820 ºС.

Наблюдаемое при катодном восстановлении поведение может быть обусловлено как общими закономерностями электрохимической кинетики, описываемыми линейной или близкой к линейной зависимостью между логарифмом тока и перенапряжением, так и изменениями свойств электродного материала. В частности, известно, что при снижении химического потенциала кислорода, которое может быть обусловлено катодной поляризацией, происходит генерирование электронных носителей заряда *n*-типа и кислородных вакансий [2], что приводит к повышению электронной и ионной проводимости материала катода, которые существенно влияют на электродные свойства. На возможное увеличение электронной проводимости материала указывает ~25%-ое снижение омических потерь при повышении тока. Исходя из наблюдаемых тенденций, можно ожидать, что при испытаниях в топливных смесях, содержащих 20-50% воды, будет достигнута более высокая эффективность электролитической ячейки, однако необходимо контролировать перенапряжение катода и состав атмосферы, чтобы предотвратить окисление электродного материала и ухудшения его характеристик.

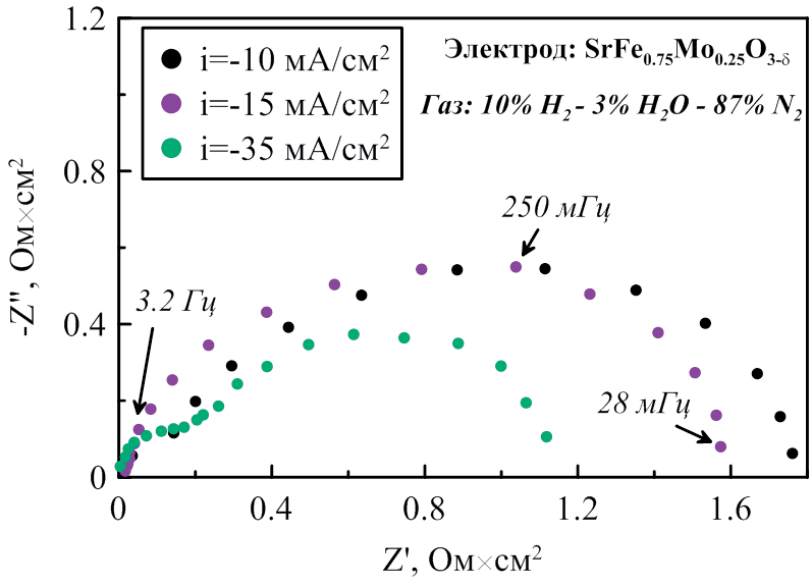


Рис. 2. Примеры годографов импеданса, полученные при катодном восстановлении воды на электроде $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\delta}$ при 820 ºС.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] M.A. Laguna-Bercero, “Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review”, *J. Power Sources* , vol. 203, pp. 4-16 (2012).

[2] В.А. Колотыгин, Е.В. Ципис, А.А. Марков, М.В. Патракеев, Ж.К. Варенборх, А.Л. Шаула, В.В. Хартон, “Транспортные и электрохимические свойства $SrFe(Al,Mo)O_{3-\delta}$”, *Электрохимия*, т. 54, №6, сс. 514-526 (2018).

[3] D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, A.Yu. Suntsov, “The electrochemical behavior of the promising $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ + $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-\delta}$ anode for the intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *J. Alloys Compnd.*, vol. 708, pp. 451-455 (2017).

[4] Z. Wang Z, Y. Tian, Y. Li., “Direct CH_4 fuel cell using Sr_2FeMoO_6 as an anode material”, *J. Power Sources*, vol. 196, №15, pp. 6104-6109 (2011).

Разработка конструкции лабораторной установки для тестирования планарныхмембранно-электронных блоков твердооксидных топливных элементов

С.В.Кузнецов[1], Н.Ф.Вершинин[1,2],И.Н.Бурмистров[1,2], Ю.С.Федотов[1,2], Д.А.Агарков[1,2], Д.В.Яловенко[1], С.И.Бредихин[1,2]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. АкадемикаОсипьяна, д.2
[2]МФТИ (ГУ), 141701, Долгопрудный, Московская обл., пер. Институтский, д.9

Development of the laboratory setup for electrochemical tests of planar solid oxide fuel cells membrane-electrode assemblies

S.V.Kuznetsov[1], N.F.Vershinin[1,2], I.N.Burmistrov[1,2], Yu.S.Fedotov[1,2],D.A.Agarkov[1,2], D.V.Yalovenko[1],S.I.Bredikhin[1,2]

[1]Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2
[2]Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Moscow region, Dolgoprudny, Institutskiy per., 9

e-mail: kuznetsov@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.90

Энергоустановки (ЭУ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) на данный момент являются одними из наиболее перспективных генераторов электрической и высокопотенциальной тепловой энергии из углеводородных топлив (метан, пропан-бутан, диметиловый эфир и т.д.) и водорода. В основе ЭУ на ТОТЭлежит мембранно-электронный блок (МЭБ), на электродах которогопротекаютокислительно-восстановительные реакции: на катоде элемента происходит восстановление молекулярного кислорода до ионов O^{2-}, а на аноде – окисление топлива ионами кислорода с образованием молекул воды.Для увеличения мощности генератора на ТОТЭ единичные МЭБы соединяются в стеки (сборки, батареи) с использованием биполярных пластин – металлических токовых коллекторов.При массовом производстве и внесении изменений в технологию производства больших партий МЭБов необходимо иметь надежный и, желательно, неразрушающий и экспрессный метод контроля электрохимических характеристик изготавливаемых образцов.

Данная работа посвящена разработке конструкции лабораторной установки, позволяющей тестировать единичные МЭБы электролит-, анод- и металл-поддерживающей конструкции размером 50×50 мм. Одно из главных требований, предъявляемых к данной установке, – простота и скорость монтажа исследуемого образца, что исключает использование герметизирующих стекол.Материалы, применяемые для изготовления конструкционных элементов установки, должны обеспечивать длительную работу в условиях ТОТЭ и быть термомеханически и химически совместимы с исследуемыми элементами. Таким требованиям удовлетворяют жаропрочные стали: 08Х18Т1 или 12Х18Н10Т1 – для изготовления несущих элементов,Crofer 22APU– для изготовления концевых, находящихся в непосредственном контакте с электродами ТОТЭ, токовых коллекторов. С целью уменьшения величины контактного сопротивления концевые пластины защищаются покрытием на основе металлического никеля,

разработанным и запатентованным в ИФТТ РАН [1,2]. Ниже перечислены основные технические характеристики разрабатываемой установки:

1. размер МЭБ – 50×50 мм;
2. толщина МЭБ– 0.3-0.9 мм;
3. типы МЭБ – электролит-, анод-, металл-поддерживающий;
4. топливная атмосфера – метан, смеси $H_2/N_2/CO/CO_2/CH_4/H_2O$;
5. окислительная атмосфера – воздух, смеси $O_2/N_2/H_2O$;
6. рабочая температура – 500-900^oC;
7. механическая нагрузка – до 50 кг;
8. электрические контакты – съем тока и потенциала с катодного и анодного электродов;
9. контроль температуры – в высокотемпературной печи и в рабочей зоне;
10. возможность использования никелевых и платиновых контактных сеток для улучшения электрического контакта в анодной и катодной камерах;
11. возможность быстрого монтажа и разбора конструкции;
12. герметизация – легкоразборная, без использования герметизирующих стекол.

Разработка ведётся в САПР Solidworks. На рисунке 1 приводится общий вид горячей зоны испытательной установки, включающей в себя: электропечь типа «книжка», тестовую ячейку, системы газоподвода, передачи механического усилия и измерения электрических характеристик.

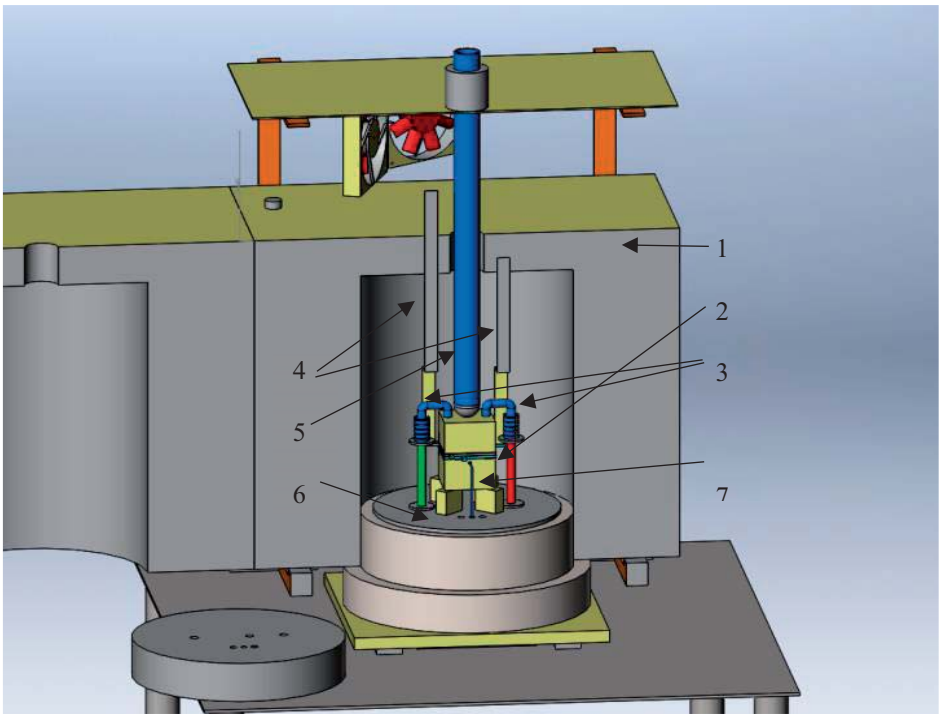


Рисунок 1 – Общий вид установки для испытанияобразцов ТОТЭ планарной геометрии площадью 50×50 мм: 1 – печь-книжка; 2 – тестовая ячейка, обеспечивающая газораспределение, герметизацию анодного и катодного пространств и съем тока с электродов ТОТЭ; 3 – газовые вводы; 4 – ленточные токопроходы; 5 – шток для передачи механического усилия; 6 – опорная пластина; 7 – контрольная термопара.

Более подробно устройство тестовой ячейки представлено на рисунке 2. Подача окислительной смеси производится сверху, а топливной – снизу. Такое решение позволяет увеличить длину катодных газоподводов (3) для лучшего прогрева окислителя, расход которого, обычно, превышает расход топливной смесив несколько раз.Несущие элементы

(1 и 2) выполняют функцию распределения механической нагрузки по плоскостям токосъема и герметизации, а также подвода окислительной и топливной атмосфер. В центральной части тестовой ячейки находится легко заменяемая сборка, состоящая из МЭБ (9) иотвечающихтипу испытуемых ТОТЭ катодной (7) и анодной (8) концевых пластин. Герметизация внутренних соединений производится компрессионными прокладками одинаковой площади на основе флогопита (10).

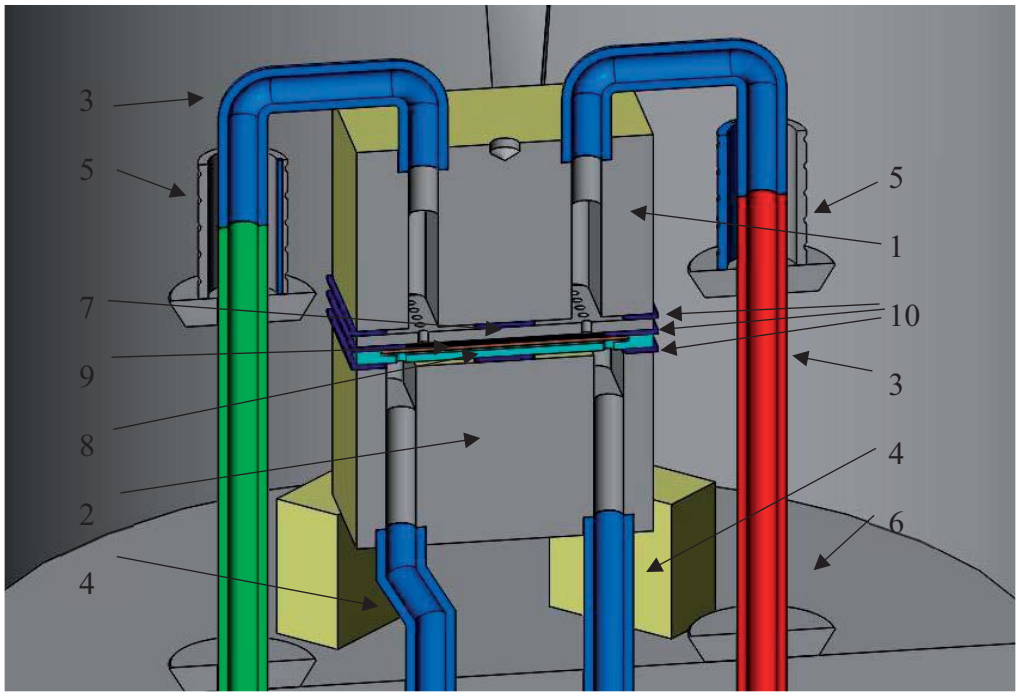


Рисунок 2 – Поперечное сечение тестовая ячейка для испытанияобразцов ТОТЭ планарной геометрии площадью 50×50 мм: 1 – катодный несущий элемент; 2 – анодный несущий элемент; 3 – газовые вводы катодные; 4 – газовые вводы анодные; 5 – уплотнительные муфты; 6 – опорная пластина; 7 – катоднаяконцевая пластина; 8 – анодная концевая пластина; 9 – МЭБ ТОТЭ; 10 – уплотнительные прокладки на основе флогопита.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1]N. Demeneva, D. Matveev, V. Kharton, and S. Bredikhin “Interdiffusion and Charge Transport Across Surface-Modified Current Collectors in Planar SOFCs”, *ECS Trans.*,vol.68, iss.1, pp.1707-1713 (2015).

[2] Н.В. Ледуховская, Г.В. Струков, С.И. Бредихин «Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения», Патент RU 2 465 694 C1, опубликован 27.10.2012, бюл. №30 (2012).

Формирование и свойства несущих твердых электролитов на основе $LaScO_3$ для трубчатых протонно-керамических топливных элементов

А.С. Лесничёва[1,2], Е.С. Тропин[1,2], А.Ю. Строева[1,2], В.А. Воротников[1,2], Д.М. Макарова[1,2], С.А. Беляков[1], М.С. Плеханов[1,2], А.С. Фарленков[1,2], А.В. Кузьмин[1,2], М.В. Ананьев[1,2]

[1]ИВТЭ УрО РАН, 620137, Екатеринбург, ул. Академическая, д.20
[2] УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д.19

Formation and properties of $LaScO_3$-based solid supporting electrolytes for tubular proton-ceramic fuel cells

A.S. Lesnichyova[1,2], E.S. Tropin[1,2], A.Yu. Stroeva[1,2], V.A. Vorotnikov[1,2], D.M. Makarova[1,2], S.A. Belyakov[1], M.S. Plekhanov[1,2], A.S. Farlenkov[1,2], A.V.Kuzmin[1,2], M.V. Ananyev[1,2]

[1]Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Ekaterinburg, Academicheskaya st., 20
[2]Ural federal university, 620002, Ekaterinburg, Mira st., 19

e-mail: m.ananyev@mail.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.91

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития науки и техники является поиск альтернативных источников энергии, основными требованиями к которым являются: экологичность, надежность, длительный срок службы, технологичность, а главное – высокая энергоэффективность. Данным требованиям могут удовлетворять протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ), где процесс транспорта протона через электролитную мембрану имеет низкие энергии активации, что позволяет снижать рабочую температуру устройства без существенного уменьшения его мощностных характеристик. Перспективными для применений в качестве твердых электролитов ПКТЭ являются акцепторно-допированные материалы на основе скандата лантана $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$ (далее LSS10), которые характеризуются высокой протонной проводимостью при пониженных температурах, и остаются термически и химически стабильными в окислительной и восстановительной атмосферах.

Другой важной особенностью при создании коммерчески привлекательных устройств является конструкция конечного устройства. Среди многообразия вариантов форм топливных элементов, трубчатая геометрия имеет ряд преимуществ: пониженные механические напряжения, устойчивость к термоциклированию, хорошая газовая изоляция и др. В случае исполнения ПКТЭ с несущим электролитом, последний, наряду с газоплотностью и минимальной толщиной, должен обладать высокой прочностью, а также способностью сохранять стабильные электрические характеристики, геометрическую форму и размеры в условиях длительного термоциклирования.

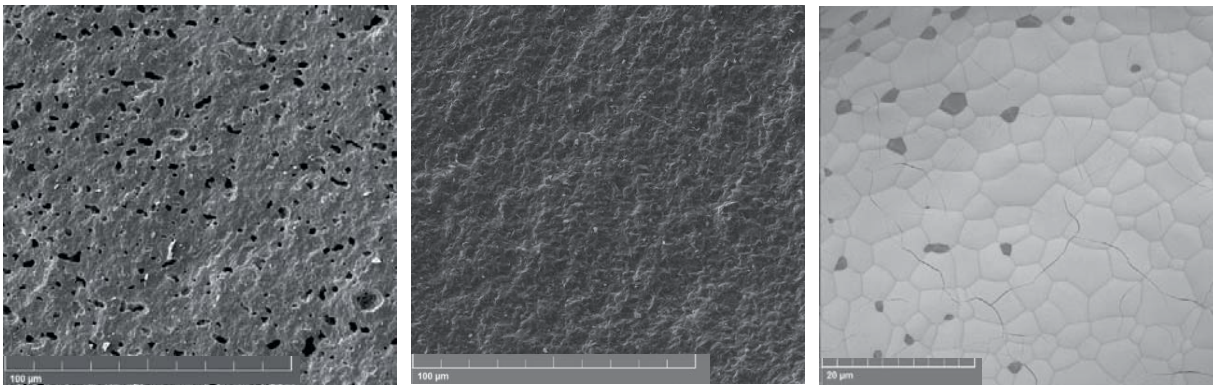
Одним из методов формирования керамической электролитной основы трубчатых ПКТЭ с заданными геометрическими размерами является горячее шликерное литье (ГШЛ). Технологические особенности процесса литья подразумевают использование шликера, содержащего керамическую составляющую и органическую (термопластическую) связку. При термической обработке органическая составляющая

выгорает, способствую формированию пор в керамике, что ограничивает возможность применения изделий в качестве несущей электролитной основы.

Коллективом авторов предложен способ получения плотной керамики путем введения в порошок LSS10 сверхстехиометрических малых добавок оксидов алюминия, цинка, меди, никеля, кобальта, железа и молибдена. Добавки указанных оксидов вводили двумя способами: в виде нитратов на растворной стадии синтеза (хим. сп.) и твердофазным смешением порошков скандата лантана и соответствующего оксида в планетарной мельнице (мех. сп.). Полученные порошки замешивали с термопластической связкой. Из приготовленного шликера формировали заготовки керамических изделий методом горячего шликерного литья под давлением (ГШЛ), на установке производства ЗАО «Экон» (г. Обнинск, Россия). Окончательное спекание керамики проводили на воздухе при температуре 1650°C.

Наряду с отработкой технологических особенностей изготовления керамической несущей электролитной основы указанных составов, проводилась аттестация фазового состава и микроструктуры полученной керамики, исследовались транспортные свойства материалов в зависимости от типа добавки и ее концентрации.

Установлено, что все спекающие добавки, за исключением оксидов меди и молибдена, оказывают положительное влияние на процессы спекания керамики скандата лантана (рис. 1). В целом, введение добавок твердофазным методом дает более эффективный результат, по сравнению с введением аналогичной добавки на растворной стадии, что обусловлено адресной локализацией примеси на границах зерен. Также было показано, что введение добавки оксида кобальта свыше 0.7 мас. % приводит к появлению второй фазы оксида скандия (рис. 1в), причем введение добавки на стадии раствора усиливает этот эффект.



(а) (б) (в)

Рис. 1. Микрофотографии исследуемых материалов:
(а) – LSS10 + 1.0 мас.% CuO (слом, SE), (б) - LSS10 + 0.5 мас.% Co_3O_4 (слом, SE), (в) - LSS10 + 1.0 мас.% Co_3O_4 (поверхность, BSE)

Измерения электропроводности керамических материалов, выполненные четырехзондовым методом на постоянном токе, показали, что добавки оксидов цинка и алюминия резко снижают проводимость керамики, в то время как добавки оксидов железа незначительно уменьшают ее, а кобальта и меди, повышают. С другой стороны, добавка меди не позволяет получить плотную микроструктуру, что сразу затрудняет использовать порошок LSS10+1.0 мас.% CuO для создания газоплотной керамики. Способ введения добавки, механический или химический, не оказывает существенного влияния на уровень проводимости материалов (рис. 2). Влияние концентрации добавки на общую проводимость исследовано на примере оксида кобальта: наибольшую величину проводимости демонстрирует образец с концентрацией добавки 0.3 мас. %.

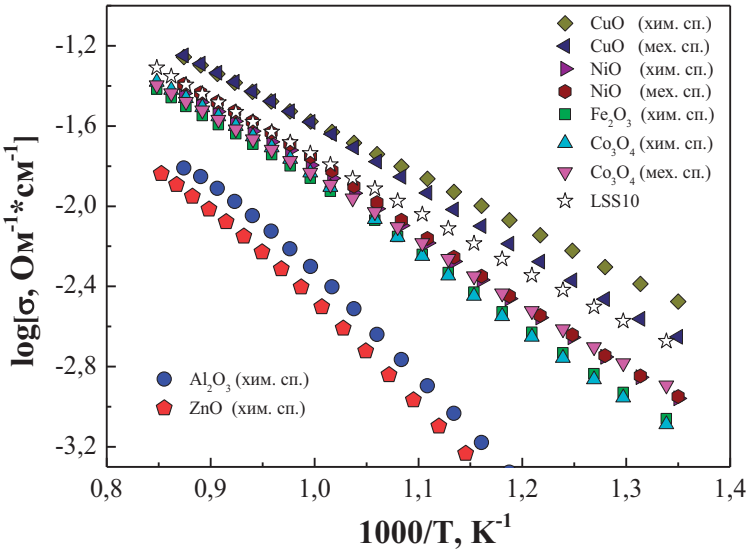


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости LSS10 + 1.0 мас.% Me_nO_m (Me=Cu, Ni, Fe, Co, Al, Zn) в атмосфере влажного воздуха (pH_2O=2.5 кПа)

При помощи измерений электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода установлено, что введение примеси не влияет на долю ионной проводимости: числа переноса ионов не изменяются в исследуемом диапазоне концентраций спекающих добавок. Показано, что величина электропроводности исследуемых материалов остается постоянной при выдержке, как минимум, в течение 100 часов при 700°С в атмосфере влажного воздуха.

Проведенные исследования позволили выявить оптимальный состав и режимы спекания газоплотной керамики несущих твердых электролитов на основе $LaScO_3$ для трубчатых протонно-керамических топливных элементов.

Рис. 3. Внешний вид несущих твердых электролитов на основе $LaScO_3$ для трубчатых протонно-керамических топливных элементов

Исследования выполнены в рамках работ по проекту «Комплексная платформа энергоснабжения «Топаз». Компактный электрохимический генератор на органическом топливе с высокой удельной энергоемкостью», а также при частичной поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-00053). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Анализ стоимости ключевых компонент топливных элементов на основе перфторированных сульфополимеров

А.И. Литвиненко[1,2], А.П. Мельников[1,3], В.В. Синицын[1,4]

[1]*ООО «Инэнерджи», 111524, Москва, ул. Электродная 12, стр.1, Россия*

[2]*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Москва, Каширское ш., 31*

[3]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова 119234, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 51*

[4]*Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ), 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна д.2*

Cost analysis of key components for fuel cells based on perfluorinated sulfopolymers

A. I. Litvinenko[1,2] A. P. Melnikov[1,3], V. V. Sinitsyn[1,4]

[1]*Inenergy LLC, 12, Bld. 1,Electrodnaja, Moscow, 111524, Russia*

[2]*National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russia*

[3]*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, GSP-1, 1-51 Leninskie Gory, Moscow, Russia*

[4]*Institute of Solid State Physics (ISSP), 2 Academician Ossipyan str., Moscow District, Chernogolovka, 142432 Russia*

e-mail: a.litvinenko@inenergy.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.80

Важнейшим направлением развития современной энергетики является переход на экологически чистые источники энергии. Электрохимические генераторы (ЭХГ) на основе водород-воздушных топливных элементов, безусловно, являются одним из основных трендов последних двух десятилетий, т.к. обеспечивают крайне высокую экологическую чистоту и КПД использования топлива.

Наибольший коммерческий успех среди различных типов таких ЭХГ в настоящее время принадлежит водород-воздушным топливным элементам на основе протонообменных мембран из перфторированных сульфополимеров типа Nafion [1] – так называемых, протон-обменных мембран (ПОМТЭ). В основу ПОМТЭ заложена электрохимическая ячейка (мембранно-электродный блок или МЭБ), состоящая из следующих компонент: газораспределительных слоев (ГДС), выполняющих также роль электродов, каталитических слоев анода и катода и протон-обменной мембраны (электролита). Газоплотная протон-обменная мембрана, с одной стороны, разделяет газовые объемы топлива (водород H_2) и окислителя (обычно воздух), а, с другой, селектирует поток протонов. При сборке батареи (стека) из отдельных МЭБ, к перечисленным выше компонентам, необходимо добавить биполярную пластину, играющую роль первичного газораспределения топлива и окислителя во всем стеке, а также токосъема МЭБ.

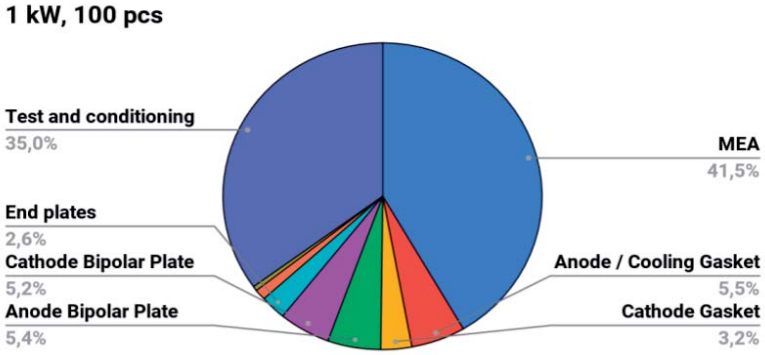
Области применения ПОМТЭ охватывает практически все текущие потребности энергорынка:

- стационарные установки мощностью 5-250 кВт и выше, используемые в качестве автономных источников электропитания жилых и промышленных зданий, источники бесперебойного питания, резервные и аварийные источники электроснабжения. Чаще всего, данный тип установок используется в режиме когенерации и тригенерации энергии, предоставляя дополнительное преимущество при утилизации топлива;
- портативные установки мощностью 1-50 кВт, (автотранспорт, грузоподъемники, железнодорожные рефрижераторы и т.д.);
- портативные устройства мощностью 1-500 Вт (зарядные устройства в мобильных телефонах, ноутбуках и других различные бытовые электронные устройства, в также в технике специального назначения).

Простые в реализации и в использовании такие ЭХГ в настоящее время только завоевывают энергорынок. Одна из основных причин, почему они еще не вытеснили литий-ионные батареи и дизельные генераторы – это относительно *высокая цена* как на создание самих ЭХГ, так и на получаемую энергию в процессе их использования.

В данной работе мы проанализировали современное состояние рынка компонент для производства водород-воздушных топливных элементов, главные тенденции и возможные перспективы в снижении затрат на их создание.

Анализ исследования Battelle Memorial Institute 2017 года, основанного на обратной связи индустриальных партнеров National Renewable Energy Laboratory (NREL), Hydrogenics, Ballard, Johnson Matthey/Catacel, US Hybrid, dPoint Technologies, Watt Fuel Cell и др., показывает, что МЭБ вносит основной вклад в итоговую стоимость стеков малой и средней мощности (см. рис. 1а). Среди компонентов МЭБ наиболее затратными являются



ГДС и катализатор (см. рис. 1б).

Рисунок 1(а) – Итоговая стоимость производства 100 единиц 1 кВт стеков ПОМТЭ: Общие затраты на производство стеков

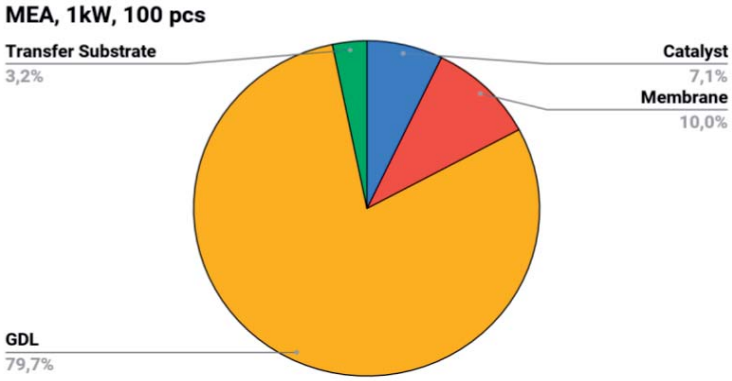


Рисунок 1(б) - Итоговая стоимость производства 100 единиц 1 кВт стеков ПОМТЭ: Стоимость компонентов МЭБ.

В указанном исследовании также рассматривалась динамика стоимости при производстве 100, 1000, 10000, 50000 шт. стеков. Ее анализ показывает, что наиболее чувствительными к объемам производствам являются ГДС (изменение стоимости в среднем на 67%) и мембрана (36%). Биполярные пластины практически не дают эффекта экономии на масштабе от 1000 до 10000 производимых единиц (стоимость в 0,52$ и 0,34$ для анодной и катодной пластины соответственно).

Изучение динамики стоимости компонентов МЭБ показывает, что с возрастанием производственных мощностей существенную долю стоимости МЭБ будет составлять катализатор на основе платины. Так, при производстве 50 000 шт. систем доля катализатора равна 46% от суммарной стоимости. В этой связи, оптимистичным выглядят прогноз на снижение стоимости Pt, основанный на 10-летней динамике цены драгоценного металла [2].

Упомянутые тенденции уже сейчас закладываются в прогнозы ведущих организаций, исследующих рынок ТЭ. В европейском проекте INSPIRE целевым показателем стоимости стека для автомобиля ставят 50 евро/кВт (56,5 долл./кВт) при производстве 50 000 шт./год [3].

Департамент эффективной и возобновляемой энергетики США, курирующий Программу водородной энергетики и водородных топливных элементов (DOE Hydrogen and Fuel Cells Program) по состоянию на 2017 год заявляет снижение стоимости элементов мощностью 80 кВт, ориентированных на использование автомобильной сфере, в размере 40 долл./кВт к 2025 году при объеме производства в 100 000 единиц/год [4].

Важно отметить, что данные показатели стоимости достижимы при условии целенаправленных усилий и достаточного финансирования, а также реализации текущих проектов по улучшению свойств катализатора. Причем наибольший вклад в снижение затрат вносят увеличение удельной мощности и снижение загрузки платинового катализатора[4].

Литература

[1] Verbrugge M.W. Analysis of Promising Perfluorosulfonic Acid Membranes for Fuel-Cell Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137, № 12. P. 3770.
[2] Price charts - PMM [Electronic resource]. URL: http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts (accessed: 23.04.2019).
[3] Integration of Novel Stack Components for Performance, Improved DuRability and LowEr Cost [Electronic resource]. URL: http://www.inspire-fuelcell.eu/index.php/about-inspire/context-objectives (accessed: 23.04.2019).
[4] Peterson D., Farmer R. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Budget. 2017.

Автономная гибридная энергетическая установка для инфраструктуры транспортных средств

О.Г. Лосев, Д.А. Мельник, А.С. Григорьев, В.В. Скорлыгин

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

Autonomous hybrid power plant for vehicle infrastructure

O.G. Losev, D.A. Melnik, A.S. Grigoriev, V.V. Skorlygin

NRC «Kurchatov Institute», 1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, 123182, Russia

e-mail: Losev_OG@nrcki.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.23

За первый два месяца 2019 года, по данным «Автостата» в России было приобретено в 5 с лишним раз больше электромобилей, чем за аналогичный период прошлого года, а именно 47 единиц. В свою очередь общее количество зарегистрированных электромобилей составляет около 2530, это примерно 0,006 % от всего легкового автомобильного транспорта РФ. Отечественный электрокар LADA Ellada представлен в количестве 93 штук.

Лидером продаж (55%) в 2019 году является Jaguar I-Pace с ёмкостью аккумуляторной батареи 90 кВт×ч, второе место занимает Nissan Leaf с ёмкость 30 кВт×ч, третье место занимает Tesla Model X с ёмкость 80 – 100 кВт×ч. Jaguar I-Pace зарядить с нуля до 80% можно всего за 40 минут с помощью быстрой зарядки через 100-киловаттную точку или за 90 минут через точку в 50 кВт. [1]

Вошедшие в статистику модели можно условно разделить на две группы. В первой группе электромобили, имеющие относительно небольшую емкость аккумуляторной батареи и рассчитанные на пробег на полной зарядке 100 – 200 км, во вторую – электромобили, имеющие пробег на одной зарядке около 500 км, что является соизмеримым пробегу транспорта на полном баке с традиционным топливом.

Ещё одним сегментом использования машин на электротяге является городской пассажирский транспорт. При удельном расходе электроэнергии до 1,3 кВт×ч на 1 км маршрута (при полной загрузке электробуса) и длительности маршрута 12 км (радиальный маршрут из центра г. Москва в «спальные районы»), для пополнения расхода заряда на прохождение маршрута в одну сторону потребуется 15,6 кВт×ч, а при расположении зарядной станции в одной крайней точке маршрута потребуется 31,2 кВт×ч. Движение электробуса в загородном цикле предполагает меньший удельный расход электроэнергии, поскольку отсутствуют потери на частое торможение.

Появление энергетических установок на возобновляемых источниках энергии (ВИЭ) и топливных элементах (ТЭ) для организации зарядки электромобилей позволят пользователям электромобилей, ранее не рассматривавшим возможность дальних поездок по слабо освоенным территориям, получить новую возможность – поездки на дальние расстояния по местности, лишенной крупных городов и соответствующей им электросетевой инфраструктуры. [2]

Характеристика энергетической установки, спроектированной в НИЦ «Курчатовский институт» в рамках Соглашения №14.604.21.0164 с Минобрнауки:

- Емкость 10 аккумулирующих модулей, кВт×ч……..…....1330
- Суммарная мощность солнечных панелей, кВт……..518
- Суммарная мощность топливных элементов, кВт …….8

- Расход метанола, кг/кВт×ч……..……..0,712

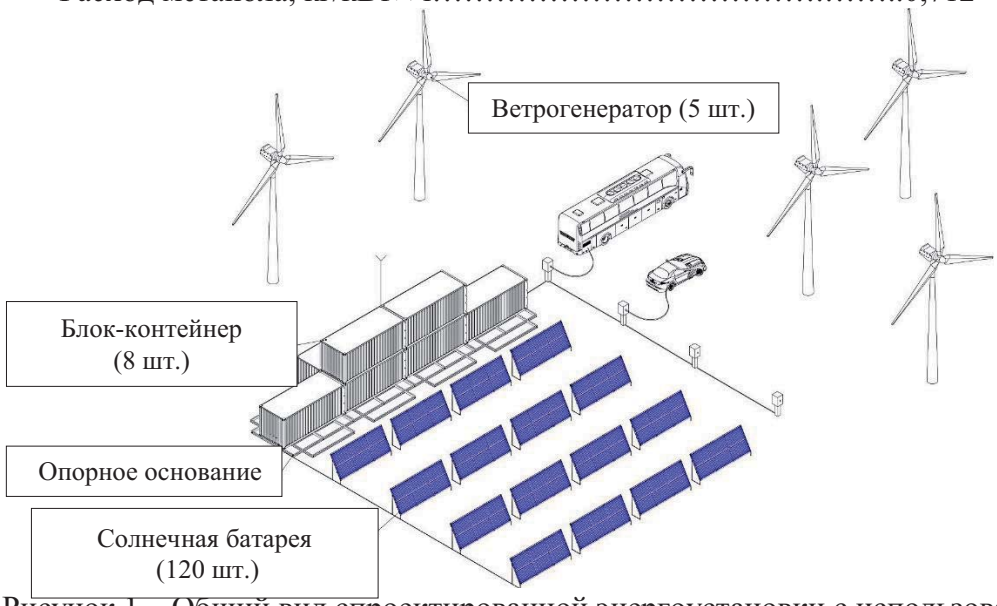


Рисунок 1 – Общий вид спроектированной энергоустановки с использованием ВИЭ и ТЭ для станций зарядки электротранспорта

Ориентировочная стоимость станции, включая металлоконструкции для монтажа солнечных панелей и прочего оборудования составляет 241,3 млн. руб.

Энергоустановка имеет блочно-модульную конструкцию, при которой аккумулирующие модули, топливные элементы, резервные мотор-генераторы и прочее электрооборудование размещаются в специальных блок-контейнерах.

Характеристики энергоустановки с использованием ВИЭ и ТЭ:

Максимальный ток, А……..…500

Максимальная электрическая мощность, кВт……..….300

Выходное напряжение постоянного тока, В……до 1000

Опыт создания в НИЦ «Курчатовский институт» автономных энергоустановок малой мощности показал возможность использования метанольных топливных элементов с прямым окислением метилового спирта [3].

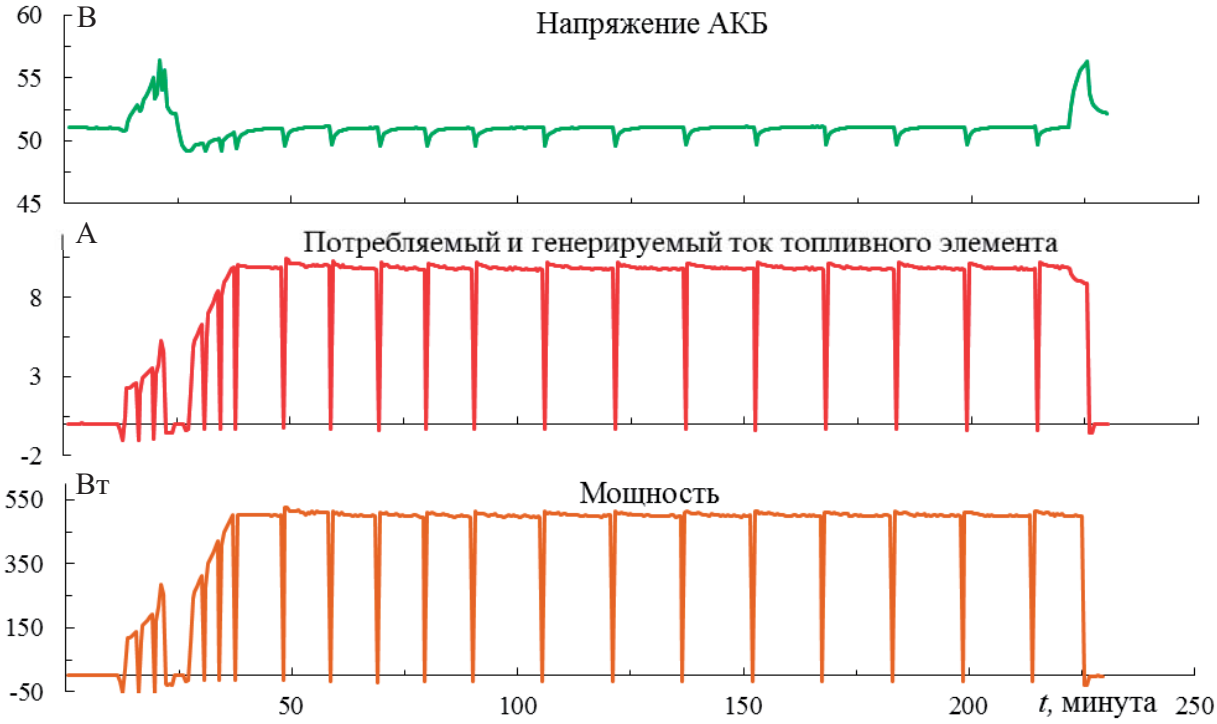


Рисунок 2 – Испытания метанольного топливного элемента

Схема подключения топливного элемента подразумевает постоянное подключения к аккумуляторной батареи (АКБ), для осуществления питания своих систем, находящихся в спящем режиме. Это означает, что для того чтобы сохранять работоспособность топливного элемента и рассчитывать на его автоматическое включение при разряде аккумулятора, его необходимо всё время держать на клеммах аккумулятора.

Для решения задачи работы топливного элемента в данных условиях было принято решение внедрение буферной аккумуляторной батареи.

Рисунок 3 – Схема интеграции топливного элемента в состав энергоустановки

В результате эксперимента появились следующие рекомендации по подключению топливного элемента к энергоустановке.

1. Уменьшить номинальное напряжение комплекта АКБ;
2. Увеличить ток заряда сохранив одинаковые номиналы буферной АКБ и комплекта АКБ;
3. Увеличить номинальное напряжение буферной АКБ.

По первой рекомендации существуют определенные замечания. Т.к. заряд комплекта АКБ производится за счёт контроллеров заряда, они в свою очередь имеют параметры заряда и ограничение по току заряда, которое составляет 100 А. То есть при существующем номинале комплекта АКБ 48 В, мощность, которую можно получать с помощью одного контроллера заряда составляет около 4800 Вт. Если уменьшить номинал комплекта АКБ до 24 В, то мощность соответственно будет составлять около 2400 Вт. Исходя из этого для освоения одного и того же массива солнечных панелей в случае с номиналом комплектов АКБ 48 В потребуется 1 контроллер заряда, а для 24 В 2 контроллера заряда.

По второй рекомендации было принято провести эксперимент, который показал, что повышения тока заряда ведёт к быстрому подъёму напряжения буферной АКБ до максимального 56,4, что в свою очередь не привело к существенному увеличению зарядного тока на комплект АКБ, и чтобы не выводить из строя буферную АКБ перезарядом было принято решение перейти к третьей рекомендации.

По третьей рекомендации отсутствуют какие-либо ограничения, кроме того, что для того чтобы обеспечить заряд буферной АКБ номиналом 60 В необходим соответствующий источник тока. Характеристики топливного элемента EFOY Pro 12000 Duo позволяют заряжать АКБ номиналом только 24 В или 48 В, поэтому для отработки второй рекомендации эксперимент проводился с помощью источника тока, имитирующего топливный элемент, номинал которого составляет 60 В.

Работа проведена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение №14.604.21.0164 от 26.09.2017 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0164).

Литература

[1] Электронный ресурс URL: https://www.autostat.ru/news/38488/ «Автостат».

[2] O.G. Losev, I.V. Maruseva, A.S. Pushkarev, S.A. Grigoriev, A.S. Grigoriev “Filling station on renewable energy sources for hydrogen and electric transport” *Alternative Fuel Transport*, N3, p. 15-18, (2013).

[3] S.A. Grigoriev, A.S. Grigoriev, N.V. Kuleshov, D.A. Melnik, V.K. Dragunov “Standalone solar-wind-electrochemical energy systems for northern territories” 3rd Renewable Energies, Power Systems and Green Inclusive Economy, *REPS and GIE* N 8488848 (2018)

Формирование тонкопленочных газоплотных слоев твердого электролита $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ на пористых подложках из анодного оксида алюминия методом центрифугирования

Н.В.Лысков[1], И.В.Росляков[2], М.З.Галин[1], К.С.Напольский[2]

[1]Институт проблем химической физики Российской Академии Наук, 142432, Московская обл., Черноголовка, пр-т Академика Семенова 1
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы 1

Creation of $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ solid electrolyte thin-film gas-tight layers on porous anodic aluminum oxide substrates by spin-coating technique

N.V.Lyskov[1], I.V.Roslyakov[2], M.Z.Galin[1], K.S.Napolskii[2]

[1]Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Academican Semenov av. 1, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation
[2]Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, Moscow, 119992, Russian Federation

e-mail: lyskov@icp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.47

Перспективным способом генерации электроэнергии в автономных системах является технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Преимуществами применения ТОТЭ являются высокая энергоэффективность и толерантность к использованию различных видов топлива. К сожалению, высокая рабочая температура функционирования устройств (800-1000 °C) накладывает серьезные ограничения на используемые материалы и обуславливает высокую стоимость технологии ТОТЭ, что, в конечном счете, препятствует её массовому применению.

Для повышения экономической привлекательности энергосистем на основе ТОТЭ требуется их дальнейшее усовершенствование. В первую очередь, необходимо добиться снижения рабочих температур до среднетемпературного интервала 500-700 °C, что приведет к уменьшению скорости деградации функциональных материалов, решению проблем, связанных с герметизацией, а также обеспечит возможность применения более дешевых коммутационных материалов на основе нержавеющих сталей. Эти факторы позволят увеличить срок службы устройств и повысят их экономическую привлекательность на рынке альтернативных источников энергии.

Создание ТОТЭ, функционирующих в области средних температур, требует решения ряда материаловедческих задач, одной из которых является разработка новых методов получения газоплотного тонкопленочного слоя твердого электролита. Уменьшение толщины твердого электролита минимизирует величину его омического сопротивления и позволяет обеспечить работу ТОТЭ в интервале средних температур без потерь мощностных характеристик.

Одним из перспективных подходов к формированию тонкопленочных покрытий является метод центрифугирования (spin-coating). В настоящей работе данный подход был использован для изготовления газоплотного тонкопленочного покрытия на основе твердого электролита $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ (YSZ) на пористых подложках из анодного оксида алюминия (АОА), отличительной особенностью которых является наличие сонаправленных цилиндрических каналов и малая шероховатость поверхности.

Пористые плёнки АОА получали анодным окислением алюминиевой фольги (99.99%, толщина 0.1 мм) в 0.1 М ортофосфорной кислоте при температуре ~ 1 °С и постоянном перемешивании. Напряжение анодирования увеличивали со скоростью 1 В/с до 195 В и затем выдерживали постоянным. Анодирование прекращали, когда плотность заряда анодирования достигала величины ~ 145 Кл/см^2, что соответствовало толщине оксидной плёнки ~ 100 мкм. Затем образцы промывали деионизованной водой и высушивали на воздухе. Непрореагировавший алюминий селективно растворяли в смеси брома и метанола, взятых в объемном отношении 1 : 10, при комнатной температуре. Для получения АОА со сквозными каналами барьерный слой удаляли путём химического травления в 5 вес. % H_3PO_4 при температуре 60 °С в течение 20 минут. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), пористость полученных подложек из анодного оксида алюминия составляет около 25%, среднее расстояние между порами равно 490 нм, диаметр пор – 250 нм. Поры имеют цилиндрическую форму и направлены перпендикулярно плоскости пленки. Для использования мембран АОА в технологии ТОТЭ они были отожжены с использованием многоступенчатой программы с выдержкой при 1400 °С в течение 4 часов на заключительной стадии [1]. По данным РЭМ и рентгенофазового анализа после высокотемпературной обработки пористая структура сохраняется, а исходно аморфный анодный оксид алюминия полностью кристаллизуется в фазу α-Al_2O_3.

Для получения тонких слоев YSZ на подложках из анодного оксида алюминия использовали суспензию на основе коммерческого порошка YSZ (Sofcman, Китай) со средним размером частиц ~ 100 нм, предварительно гомогенизированную с помощью ультразвуковой обработки в течение 2 часов. Нанесение проводили по многоступенчатой программе центрифугирования: 500 об./мин в течение 5 с, 3000 об./мин в течение 60 с. Затем образец высушивали в вакууме в течение 10 минут при комнатной температуре. После нанесения суспензии проводили многоступенчатый обжиг при максимальной температуре 1400 °С в течение 5 часов. РЭМ изображение скола полученного образца приведено на рис. 1. Толщина покрытия YSZ на поверхности пористой подложки α-Al_2O_3 после обжига составила 2.63 ± 0.13 мкм. Покрытие является сплошным, не содержит сквозных пор и характеризуется высокой адгезией к поверхности АОА.

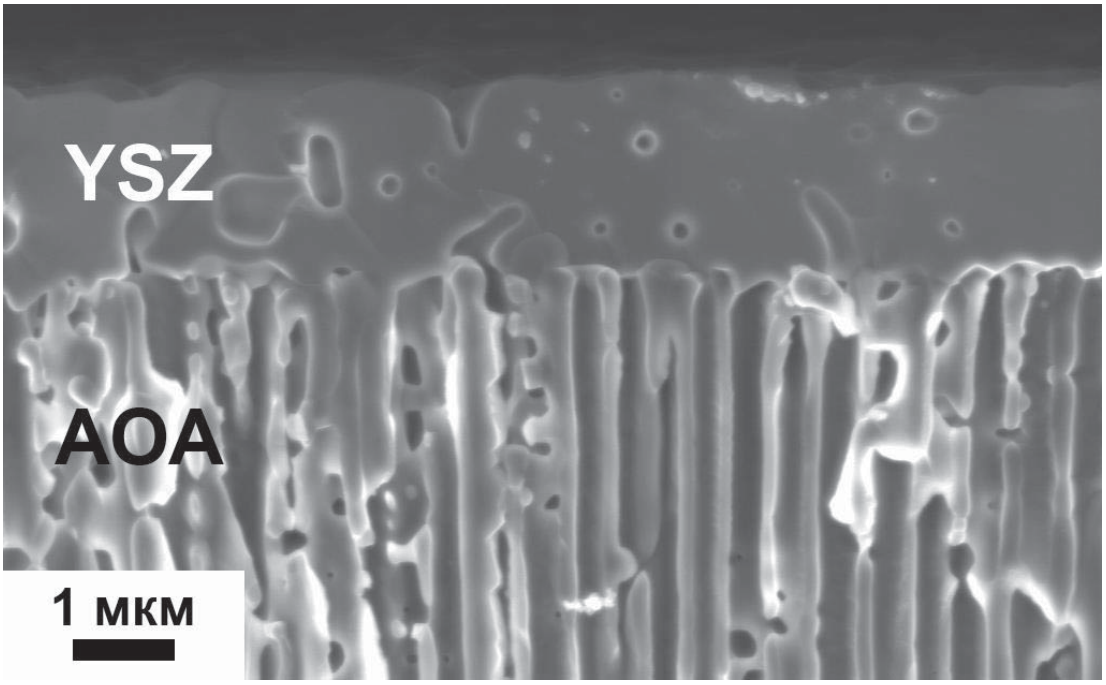


Рис. 1. РЭМ изображение поперечного скола пористой подложки анодного оксида алюминия со сплошным тонким слоем твёрдого электролита на основе YSZ.

Полученные тонкопленочные покрытия YSZ на поверхности пористых подложек из оксида алюминия представляют практический интерес с точки зрения создания на их основе миниатюризированных планарных среднетемпературных ТОТЭ с тонкопленочным твердым электролитом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11097).

Литература

[1] T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi, S. Ono, “Fabrication and Characterization of Single Phase α-Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters.”, *Materials*, vol.8, pp.1350-1368 (2015).

Novel carbon-based support materials for polymer electrolyte fuel cells

A.I. Mikhalev[1], I.V. Pushkareva[1,2], B.L. Shapir[1], O.K. Alekseeva[1], A.S. Pushkarev[1,2], M.A. Solovyev[1,2], A.A. Ploskonosov[1], S.A. Grigoriev[2], V.N. Kalinichenko[3], V.N. Fateev[1], W. Xing[4], J. Ge[4], Z. Jin[4]

[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

mail: fateev_vn@nrcki.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.49

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 carrierwhereas porous carbon blacks commonly used now as catalyst supports.

Graphene-like materials are promising as the nanoparticles supports for fuel cells and other electrochemical devices due to large surface area, the ability to form stable dispersions in many solvents and strong interactions with the metal nanoparticles [1,2]. In addition, graphene-like materials are good electronic conductors and due to their layered structure may facilitate the reagents mass transfer in the catalytic layer [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].In particular, nitrogen embedding into the reduced graphene oxide (RGO) allows both to increase the durability, active surface area and activity of RGO supported Pt nanoparticles in oxygen reduction reaction [5]. From the other hand the heteroatom doped carbons could serve as an effective catalyst by itself. In particular, the nitrogen doped graphene plates showed high activity and stability in ORR and it is the pyridinic nitrogen which is the most active nitrogen form [6].

A rational bottom-up engineering strategy was developed to construct a three-dimensional ultrathin N, P dual-doped carbon nanosheets (fig. 1). The nanosheets were synthesized via a template-free process using melamine and diphenylphosphinic acid as precursor. $ZnCl_2$ was added as a catalyst to induce the formation of the graphene structure. The thus achieved material was used to support Pt clusters, where an ultrahigh dispersion of the catalysts clusters were achieved (fig. 2). The thus obtained catalysts exhibits ultrahigh Pt atomic utilization and therefore high ORR performance.

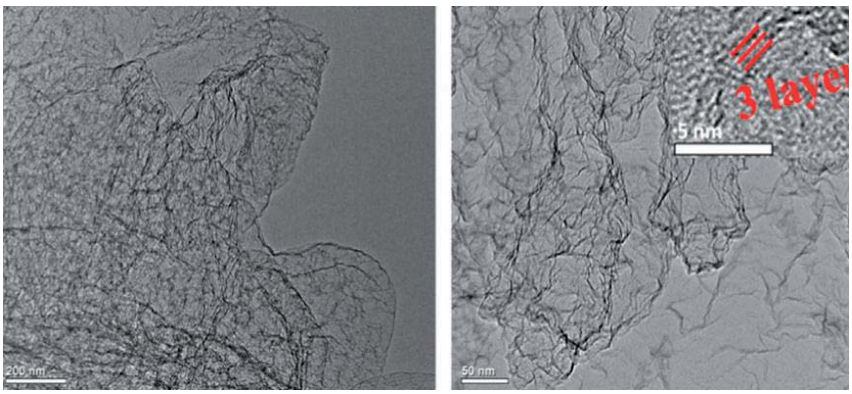


Figure 1. Picture of the N,P codoped graphene

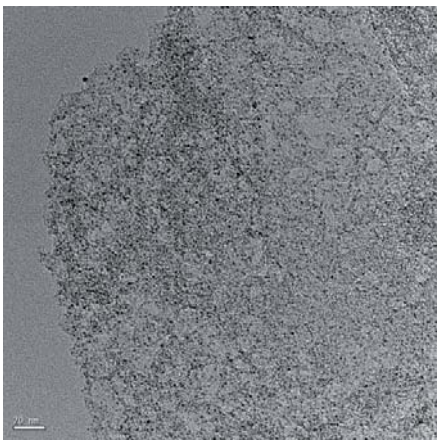


Figure 2. Picture of Pt clusters supported on the N,P codoped graphene

But chemical doping approaches are quite limited, for example, in the variety of dopant concentration. Thus plasma-treatment approaches like magnetron ion sputtering and ion implantation could be used as an effective tool to provide a carbon surface modification by different elements with enlarged dopant concentration range. In the presented study the modified magnetron system MIR-1 [7] was used and different sputtering regimes (DC, impulse and using the bias voltage applied to the substrate) were studied in order to obtain carbon materials (carbon black, RGO etc.) treated with nitrogen plasma. Graphite target was used for sputtering to avoid other impurities in the support. Depending on the plasma properties various nitrogen containing groups were introduced into carbon supports. Nitrogen (and argon/nitrogen) treatment also produced structural disorder related to the nitrogen concentration.

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. D. Higgins, P. Zamani, A. Yu, Z. Chen, «The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress», *Energy Environ. Sci*., vol.9, pp.357-390 (2016).

2. S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, «Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts», *Coord. Chem. Rev*.,vol.312, pp.99-148 (2016).

3. R.P. Pandey, G. Shukla, M. Manohar, V.K. Shahi, «Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: An overview»,*Adv. Colloid Interface Sci*.,vol.240, 15-30 (2017).
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, pp. 7067-7098, (2014).
5. A. Heydari, H. Gharibi, «Fabrication of electrocatalyst based on nitrogen doped graphene as highly efficient and durable support for using in polymer electrolyte fuel cell»,*J. Power Sources*,vol.325, pp.808-815 (2016).
6. J. Li, Y. Zhang, X. Zhang, J. Huang, J. Han, Z. Zhang, X. Han, P. Xu, B. Song, «S, N Dual-doped graphene-like carbon nanosheets as efficient oxygen reduction reaction electrocatalysts», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.9, pp.398-405 (2017).
7. O.K. Alekseeva, A.I. Mikhalev, E.K. Lutikova, V.I. Porembsky, M.Yu. Presnyakov, V.N. Fateev, B.L. Shapir, S.A. Grigoriev, «Structural and electrocatalytic properties of platinum and platinum-carbon layers obtained by magnetron-ion sputtering», *Catalysts*, vol.8, pp.665 (2018).

Физико-химические основы получения активных компонентов (Re, Ru) биметаллических катализаторов на матрице γ-Al_2O_3

И.А.Михеев[1], Е.С.Куликова[1], Д.В.Дробот[1]

[1] *Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова, МИРЭА-Российский технологический университет, 119571, Москва, Проспект Вернадского 86*

Physical and chemical basis of obtaining active components (Re, Ru) of bimetallic catalysts on γ-Al_2O_3 matrix

I.A.Mikheev[1], E.S.Kulikova[1], D.V.Drobot[1]

[1]*M.V.Lomonosov Institute of fine chemical technologies, MIREA-Russian Technological University, Vernadsky Avenue 86, Moscow, Russia, 119571*

e-mail: mikheev.sctc@gmail.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.97

Современные темпы развития общества и промышленности поддерживаются непрерывным увеличением потребностей в энергетических ресурсах. Залогом снижения воздействия на окружающую среду является переход к чистой энергетике, основанной в том числе на использовании возобновляемых источников сырья.

Биоэнергетика - одно из направлений концепции чистой энергетики. Так, одним из энергоносителей является биомасса, а ее первичным продуктом переработки - биоэтанол. Для получения необходимых топливных углеводородов из биоэтанола применяют нанокомпозитные каталитические материалы. Алкоксиды переходных металлов могут быть использованы в качестве прекурсоров для каталитических нанокомпозитных материалов.

В ходе работы синтезированы биметаллические комплексы рения – рутения ($Re_{4-x}Ru_xO_6(OCH_3)_{12}$ и $Re_{4-x}Ru_xO_6(OPri)_{10}$), которые охарактеризованы с помощью ИК, РФА, элементного анализа. Полученные комплексы использовали в качестве активных компонентов катализаторов на матрице γ-Al_2O_3 в реакциях превращения этанола в бутанол-1 и гексанол-1, реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина и реакциях превращения продуктов АБЭ ферментации в углеводороды. Установлено, что катализаторы Re-Ru/Al_2O_3, полученные из изопропилата и метилата, дают выход углеводородов на 11 мас.% больше посравнению с Ta-Re/Al_2O_3 и на 13 мас.% больше по сравнению с Re-W/Al_2O_3 катализаторами. [1]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-6540.2018.3 и в рамках проекта РФФИ № 18-03-00671.

Литература

[1] Е.С. Куликова, Д.В.Дробот, В.Г.Яржемский, Е.Г.Ильин «Строение и термодинамическая стабильность оксоалкоксопроизводных рения и рутения $M_xN_{4-x}O_6(OMe)_{10}$ (M,N= Re, Ru; X= 4 -0)», *Журнал неорганической химии*, том 63, No 11, с. 1425–1431 (2018).

Исследование $Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (x=0, 0.2, 0.3; y=0.2, 0.5) в качестве катодных материалов ТОТЭ

А.В. Никонов[1], Н.Б. Павздерин[1], В.Р. Хрустов[1], И.В. Семенова[1], К.А. Кутербеков[2], К.Ж. Бекмырза[2], О.И. Гырдасова[3]

[1]Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
[2]Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, д. 2, Республика Казахстан
[3]Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Investigation of $Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (x=0, 0.2, 0.3; y=0.2, 0.5) as SOFC cathode materials

A.V. Nikonov[1], N.B. Pavzderin[1], V.R. Khrustov[1], I.V. Semenova[1], K.A. Kuterbekov[2], K.Zh. Bekmyrza[2], O.I. Gyrdasova[3]

[1]Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, 620216, Yekaterinburg, Amundsena 106
[2]Gumilev Eurasian National University, 010008, Nur-Sultan, Satpaeva 2, Kazakhstan
[3]Institute of Solid-State Chemistry, Ural Branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Pervomaiskaya 91

e-mail: nikonov@iep.uran.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.52

Снижение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) ниже 800°C требует разработки новых катодных материалов. Перспективными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ являются перовскиты на основе ферро-кобальтита празеодима [1, 2]. Так в работе [3] было показано, что поляризационное сопротивление $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ составляло 0,11 Ом·см² при 700°C. Однако большинство представленных в литературе работ по данным материалам посвящены составу $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, (см. например [4, 5]), тогда как другие составы это семейства изучены крайне скудно. В данной работе исследованы термические характеристики, проводимость и поляризационное сопротивление составов $Pr_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (x=0, 0.2, 0.3; y=0.2, 0.5).

Исходные порошки катодных материалов были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по методу, описанному в работе [6]. В качестве реактивов были использованы $Pr(NO_3)_3$ (ч.д.а.), $Fe(NO_3)_3$ (ч.д.а.), $Co(NO_3)_2$ (х.ч.), и $SrCO_3$ (ч.д.а). Стехиометрические смеси реагентов растворяли в 0,1 N растворе HNO_3 до получения гомогенного раствора, который упаривался до влажных солей. В качестве горючего вещества использовали двукратный объем этиленгликоля $HOCH_2CH_2OH$ (х.ч.). Реакционную смесь нагревали до начала развития СВС процесса. Заключительным этапом являлся отжиг при 1100 °C. Фазовый состав, удельную поверхность и морфологию частиц синтезируемых порошков контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 S, анализатора TriStar 3000 и микроскопа JEOL JSM-6390LA, соответственно.

Полученные порошки катодных материалов были однофазными. Частицы порошков представляют собой агломераты неправильной формы. Номенклатура и характеристики порошков представлены в Таблице 1. Средние размеры частиц, определенные методом BET, коррелируют с данными микроскопии.

Кинетику спекания материалов исследовали на дисковых образцах, спрессованных до относительной плотности ~0,5-0,7. Измерение линейного расширения материалов проводили на образцах в виде брусков, которые предварительно были спечены до плотностей близких к теоретическим. Кинетику спекания и линейное расширение материалов исследовали в воздушной атмосфере в диапазоне температур 20-1500°C и 20-1000°C, соответственно с помощью дилатометра Dil 402C.

Таблица 1. Номенклатура и характеристики исходных порошков.

Обозначение	Химический состав	S_{BET}, $м^2/г$	d_{BET}, мкм
PFC-20	$PrFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	0,82	1,1
PSFC-2020	$Pr_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	0,74	1,2
PSFC-3020	$Pr_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	0,71	1,3
PSFC-3050	$Pr_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.5}Co_{0.5}O_3$	0,49	1,7

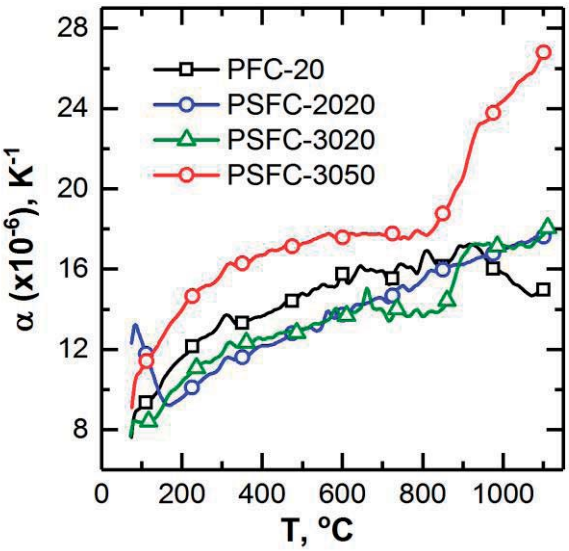


Рис. 1. Температурная зависимость КТР исследуемых материалов.

Исследование кинетики спекания показало, что составы содержащие стронций характеризуются практически идентичными кривыми усадки, тогда как температура начала спекания состава PFC-20 выше на ~50°C.

Температурная зависимость КТР исследованных материалов представлена на рис. 1. В таблице 2 представлены данные КТР усредненные по соответствующим температурным диапазонам. Видно, что легирование Sr феррокобальтита празеодима приводит к незначительному уменьшению КТР, тогда как увеличение содержания кобальта значительно увеличивает КТР особенно при температурах выше 800°C.

Проводимость материалов измеряли на образцах, в виде прямоугольных параллелепипедов, спеченных при 1400°C. Исследования проводили 4-х зондовым методом на постоянном токе с помощью прибора Solartron Sl-1260/1287.

На рис. 2 и в таблице 2 представлены данные о полной проводимости исследованных материалов. Видно, что PFC-20 характеризуется значительно меньшей проводимостью по сравнения с составами легированными Sr. Увеличение содержания Sr и Co приводит к увеличению проводимости.

Таблица 2. Характеристики исследуемых материалов.

Материал	КТР ($\times10^{-6}$), K^{-1} ($T_{нач}$-$T_{кон}$, °C)	σ_{800}, $(Ом\cdot см)^{-1}$	E_A, кДж/моль		$R_{\eta850}$, $Ом\cdot см^2$
			20-400°C	400-850°C	
PFC-20	14,95±0,06 (100-1100)	4,6	100,0*	78,7**	7,7
PSFC-2020	13,68±0,08 (100-1100)	58,5	25,2	16,8	1,9
PSFC-3020	13,91±0,07 (100-1100)	95,5	23,0	12,8	2,5
PSFC-3050	16,57±0,06 (100-800) 22,64±0,2 (800-1100)	165,7	20,4	24,4	6,2

* - температурный диапазон 200-600°C; ** - температурный диапазон 600-850°C.

Поляризацию катодов измеряли в атмосфере застойного воздуха методом импедансной спектроскопии (Solartron Sl-1260/1287) на симметричных ячейках. Для изготовления ячеек использовали диски электролита $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ (YSZ) на которые

методом окрашивания наносили электроды. Припекание катодов производили при температуре 1050°С с выдержкой 1 час.

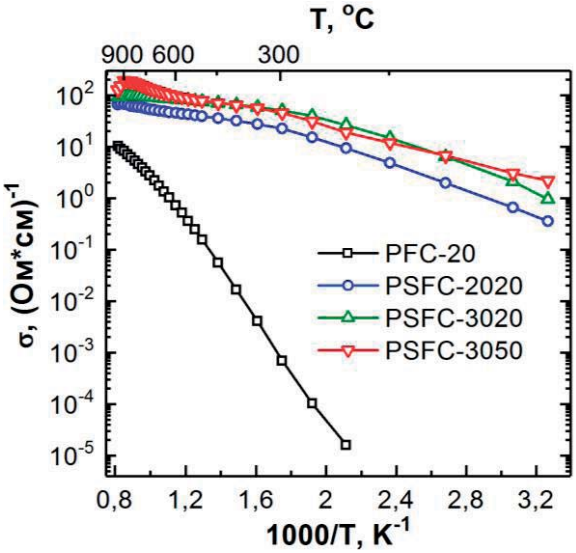


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости исследуемых материалов.

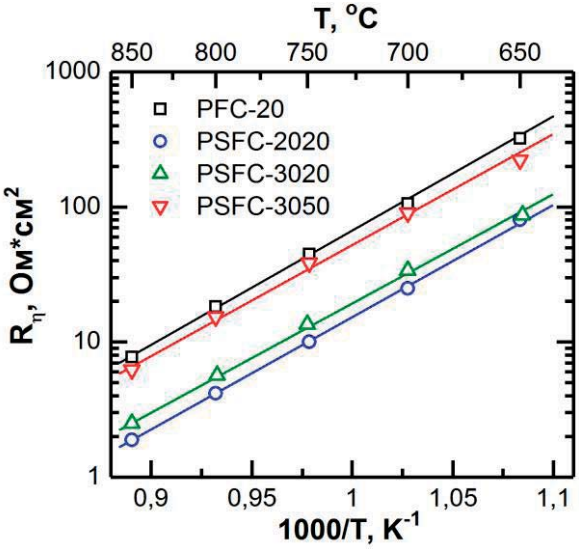


Рис. 3. Температурные зависимости поляризационного сопротивления катодных материалов.

Как видно из рис. 3 и таблицы 2 наименьшими поляризационными сопротивлениями характеризуются катоды PSFC-2020 и PSFC-3020. Состав PFC-20, имеющий наименьшую проводимость и, следовательно, ее кислород-ионную составляющую, закономерно показал высокое поляризационное сопротивление. Высокое поляризационное сопротивление катода PSFC-3050, по-видимому, обусловлено взаимодействием с электролитом YSZ.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2015-0025.

Литература

[1] J.M. Serra, V.B. Vert, et al. «Screening of A-Substitution in the System $A_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ for SOFC Cathodes», *J. Electrochem. Soc*. vol. 155, N 2, pp. B207-2014 (2008).

[2] K. Park, C. Lee, J. Bae, Y. Yoo «Structural and electrochemical properties of $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ cathode for IT-SOFC», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, N 16, pp. 6852-6860 (2009).

[3] K. Park, C. Lee, J. Bae, Y. Yoo «Structural and electrochemical properties of $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ cathode for IT-SOFC», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, N 16, pp. 6852-6860 (2009). [4] Ya-Qin Guo, Yi-Mei Yin, Ze Tong, et al. «Impact of synthesis technique on the structure and electrochemical characteristics of $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (PSCF) cathode material», *Solid State Ionics,* vol. 193, N 1, pp. 18–22 (2011).

[5] R. Pinedo, I. Ruiz de Larramendi, V.O. Khavrus, et al «Mo doped $Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ cathode material with high catalytic activity for intermediate-temperature solid oxide fuel cells», *Electrochimica Acta*, vol. 146, N 10, pp. 591–597 (2014).

[6] Т.И. Чупахина, О.И. Гырдасова, Г.В. Базуев, «Синтез, структурные и морфологические характеристики ультрадисперсных порошков и керамики на основе твердых растворов $La_{2-x}Sr_{0.125}Pr_xNiO_4$ ($0 \le x \le 1.775$)», *Известия РАН. Серия Физическая*, Т. 77, с. 1276–1280 (2013).

Механизм окисления CO на $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ аноде твердооксидных топливных элементов

Осинкин Д.А. [1,2]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, Екатеринбург*
[2] *Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург*

Pathway of CO oxidation on $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ anode for solid state fuel cells

Osinkin D.A. [1,2]

[1] *Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Russia*
[2] *Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.54

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками электроэнергии, способными электрохимически окислять различные виды топлива: водород, простые и сложные углеводороды, спирты, аммиак и т.д. В подавляющем большинстве случаев в качестве анода ТОТЭ используется композитный материал на основе никеля и керамики (Ni-кермет). Ni-керметы обладают высокой электропроводимостью, электрохимической и каталитической активностью при рабочих условиях ТОТЭ. Однако испарение никеля, образование углерода при использовании углеводородного топлива и низкая толерантность к серосодержащим примесям являются существенными недостатками Ni-керметов. В связи с чем разработка альтернативных анодных материалов является актуальной научной задачей.

Наиболее исследованными альтернативными анодными материалами являются допированные оксиды на основе титана, хрома и марганца. Однако они не нашли практического применения в ТОТЭ из-за низкой электропроводимости и/или низкой электрохимической активности в восстановительных газовых средах.

Относительно недавно, оксид состава $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ (SFM) был предложен как перспективный анодный материал для ТОТЭ. SFM обладает высокой стабильностью, приемлемым уровнем электропроводности и высокой электрохимической активностью в восстановительных атмосферах. При этом SFM является химически совместимым с высокопроводящими электролитами на основе галлата лантана (LSGM).

Механизмы электродных процессов на SFM электродах в смесях $CO+CO_2$ исследована слабо. Так, Li с соав. [1] предположили, что процесс восстановления CO_2 на SFM аноде лимитируется стадиями переноса иона кислорода на границе электрод/электролит, стадией переноса заряда и поверхностными процессами (адсорбция, поверхностная диффузия). В [2] Deng с соав. предполагают, что стадия переноса заряда не является скорость определяющей. В [3] Ammal с соав. моделировали характеристики SFM анода в режиме топливного элемента при использовании в качестве топлива CO и синтез-газа и показали, что адсорбция CO_2 и образование кислородных вакансий ограничивают скорость анодной реакции на SFM электроде. В настоящем докладе приведены результаты исследований электрохимического поведения SFM электродов при равновесном потенциале в составе симметричной ячейки SFM/LSGM/SFM при нахождении обоих электродов в смесях $CO+CO_2$.

Однофазный электродный порошок состава $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ (SFM) был получен при окончательной температуре обжига 1100 °C в течении пяти часов в воздушной атмосфере. Более подробно о синтезе и аттестации порошков сказано в [4,5].

Электродный шликер готовили смешиванием SFM с полимерными связующими и наносили на поверхность плотного (около 96%) $La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$ (LSGM) электролита. Способ изготовления и аттестация LSGM приведены в [6]. Электроды были припечены к электролиту при температуре 1035 °C в течении двух часов на воздухе. Площадь и толщина электродов после припекания составляли около 0.3 см^2 и 30 мкм, соответственно. Буферные слои на границе электрод/электролит, а также токосъемные покрытия не использовали. Исследования электрохимических характеристик выполняли в газовых смесях $CO+CO_2$, для создания которых был использован высокотемпературный электролизер углекислого газа, работающий при температуре 900 °C. Электрохимические измерения были выполнены методом импедансной спектроскопии на оборудовании FRA-1260 и EI-1287 (Solartron). Для анализа спектров импеданса методом наименьших квадратов был использован программный пакет Z-View, а для расчета функций распределения времен релаксации (DRT) – программный код “DRTcalc” [7,8].

Результаты исследований показали, что температурная зависимость поляризационного сопротивления SFM электродов в смеси 60 об.% CO + 40 об.% CO_2 имеет линейный вид с величиной энергии активации около 1.5 эВ. При 800 °C величина поляризационного сопротивления в указанной атмосфере составила около 0.5 Ом см^2, что является хорошим показателем для оксидного анода в средах $CO+CO_2$. Концентрационная зависимость поляризационного сопротивления в диапазоне парциальных давлений углекислого газа 0.04 – 0.6 атм. также имеет линейный характер.

Анализ спектров электрохимического импеданса методами DRT и наименьших квадратов показал, что они с высокой точностью могут быть описаны при использовании импеданса Геришера (Gerischer) в составе эквивалентной цепи (рис. 1). Такой подход к анализу спектров оправдан если принять во внимание не очень высокую скорость гетерообмена кислородом SFM электрода с газовой фазой, что особенно актуально для газовых смесей $CO+CO_2$, парциальное давление в которых крайне низко.

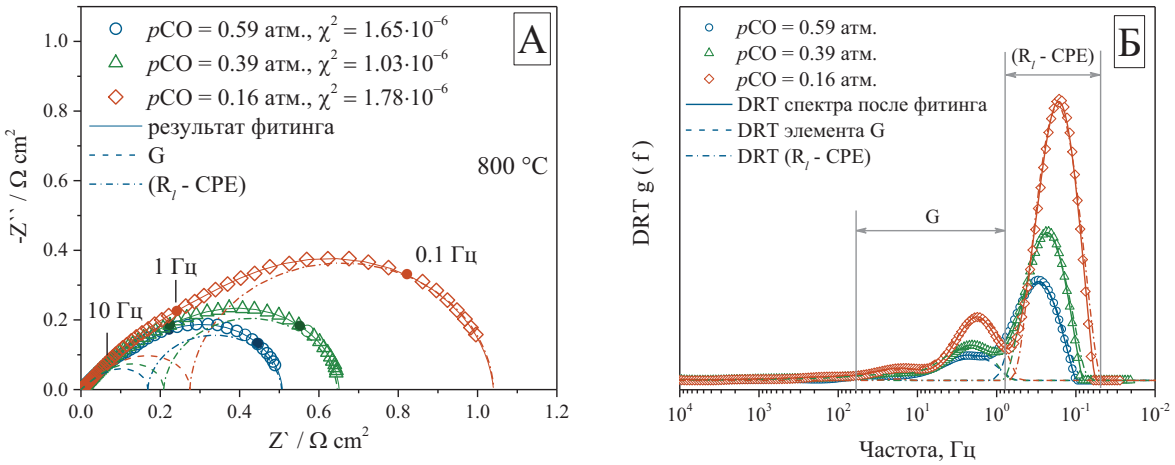


Рис. 1. Спектры электрохимического импеданса (А) и функции DRT (Б) SFM анода с газовых смесях $CO+CO_2$.

Подробный анализ спектров импеданса позволил получить информацию о поведении как отдельных стадий электродной реакции, так и поведении параметров импеданса Геришера (Y_0 и K_G), которые связаны с кислород-ионным транспортом в аноде, а также со скоростью гетереообмена кислорода анода с кислородом газовой

фазы, соответственно (рис. 2). На основе полученной совокупности данных предложен механизм окисления CO на SFM анодах, который включал в себя следующие стадии:
1 – транспорт иона кислорода через LSGM электролит к границе LSGM электролит / SFM электрод,
2 – диффузия иона кислорода в объеме SFM электрода к его поверхности,

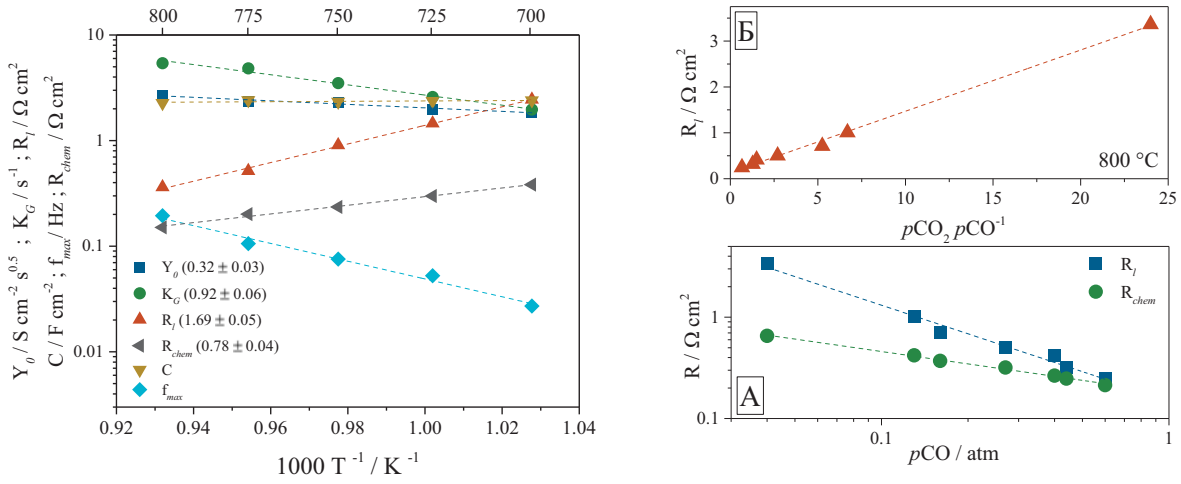


Рис. 2. Температурные и концентрационные зависимости параметров, полученных при анализе спектров импеданса.

3 – выход иона кислорода на поверхность SFM электрода,
4 – адсорбция молекулы CO на поверхности SFM электрода,
5 – поверхностная диффузия CO к месту реакции,
6 – окисление CO ионом кислорода (стадия переноса заряда) с образованием CO_2,
7 – десорбция углекислого газа,

На основе совокупности полученных данных были сделаны предположения, что скорость-определяющими являются стадии 2,3 и 4.

Литература

[1] Y. Li, B. Hu, C. Xia, W.Q. Xu, J.P. Lemmon, F. Chen, J. Mater. Chem. 5, 20833–20842(2017)
[2] H. Deng, C. Feng, W. Zhang, Y. Mi, X. Wang, W. Dong, B. Wang, B. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy 42, 25001–25007(2017)
[3] S.C. Ammal, A. Heyden, J. Mater. Chem. 3, 21618–21629(2015)
[4] D.A. Osinkin, S.M. Beresnev, N.I. Lobachevskaya, Rus. J. Electrochem. 53, 665–669 (2017)
[5] D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, A.Yu. Suntsov, J. Alloy. Comp. 708, 451–455(2017)
[6] D.A. Osinkin, N.I. Lobachevskaya, N.M. Bogdanovich, Rus. J. Appl. Chem. 90, 1686–1692(2017)
[7] A.L. Gavrilyuk, D.A. Osinkin, D.I. Bronin, Rus. J. Electrochem. 53, 575–588(2017)
[8] Гаврилюк А.Л., Осинкин Д.А., Бронин Д.И. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2018666840. “DRTcalc”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ 17-08-00161).

Тонкослойные несущие электролиты на основе оксида циркония для высокотемпературных электрохимических устройств

Осинкин Д.А.[1,2], Антонова Е.П. [1,2], Лесничева А.С. [1,2], Тропин Е.С. [1,2], Фарленков А.С. [1,2], Ходимчук А.В. [1,2], Еремин В.А. [1,2], Чернов М.Е.[3], Чернов Е.И.[3], Кузьмин А.В. [1,2], Ананьев М.В. [1,2]

[1] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, Екатеринбург*
[2] *Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург*
[3] *ЗАО "Экон", Обнинск*

Characterization of thin-layer supporting ZrO_2-based electrolyte for solid state electrochemical application

Osinkin D.A.[1,2*], Antonova E.P.[1,2], Lesnicheva A.S.[1,2],Tropin E.S.[1,2], Farlenkov A.S.[1,2], Khodimchuk A.V.[1,2], Eremin V.A.[1,2], Chernov M.E.[3], Chernov E.I.[3], , Kuzmin A.V.[1,2], Ananyev M.V.[1,2]

[1] *Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, 620137, Yekaterinburg, Russia*
[2] *Ural Federal University, 620002 Yekaterinburg, Russia*
[3] *CJSC "Ekon", Obninsk, Russia*

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.53

Одним из эффективных способов получения электроэнергии является прямое, без промежуточных стадий горения, окисление газообразных веществ в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Перспективным направлением в области разработок ТОТЭ является использование тонкопленочных электролитов, толщиной 10 – 30 мкм, что позволяет существенно снизить омическое сопротивление топливного элемента и, как следствие, повысить его мощностные характеристики. В силу технологических особенностей изготовления тонких слоев электролита, его формирование необходимо проводить на несущем пористом катоде, аноде, металле или пористой инертной основе для обеспечения механической прочности элемента.

Другой вариант - использование высокопроводящих электролитных несущих слоев толщиной около 150 мкм, которые обеспечивают механическую прочность элемента. В этом случае электроды формируются на поверхности электролита в виде тонких пористых покрытий, толщиной, как правило, 30 – 50 микрон.

В докладе приведены результаты аттестации фазового и элементного состава, микроструктуры и электрофизических свойств одно- и трехслойных тонких электролитных мембран на основе скандий стабилизированного оксида циркония (SSZ), а также испытаний симметричных электрохимических ячеек и единичного топливного элемента с несущим SSZ электролитом и перспективными электродными материалами ТОТЭ.

В качестве объектов исследования выбраны однослойные пластины твёрдого электролита составов ZrO_2 + 6 мол.% Sc_2O_3 с тетрагональной структурой (далее t.SSZ) и ZrO_2 + 10 мол.% Sc_2O_3 + 1 мол.% Y_2O_3 с кубической структурой (далее c.SSZ), а также трехслойный электролит, в центре которого располагался слой состава c.SSZ, а с внешних сторон слои t.SSZ. Толщина однослойных пластин была порядка 150 мкм, трехслойных – около 300 мкм (рис.1). Электролиты изготовлены методом шликерного литья (tape casting) в ЗАО "Экон" (г. Обнинск, Россия) из порошков соответствующего состава, предоставленных ЗАО «НеоХим» (г. Москва). Окончательная температура спекания однослойного электролита составила 1650 °С. Для изготовления трехслойного

электролита исходные пластины (green type) приведенных выше составов совмещались и подвергались прессованию с последующей термообработкой при 1600 °С.

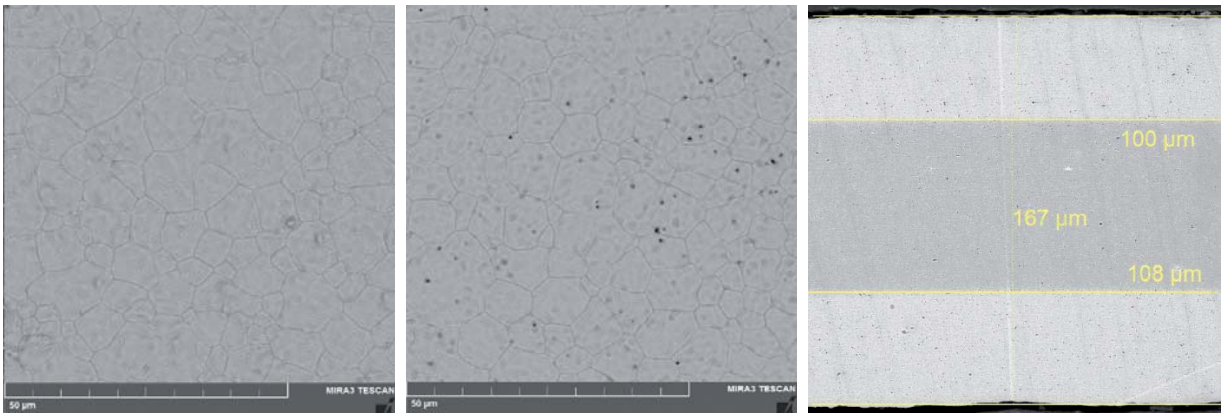


Рис. 1. Микрофотографии поверхности электролита (слева - t.SSZ, в центре - c.SSZ) и поперечное сечение трёхслойной керамики t.SSZ/c.SSZ/t.SSZ.

Микроскопические исследования поверхности c.SSZ и t.SSZ показали практически полное отсутствие пор на поверхности t.SSZ и их незначительное количество на поверхности c.SSZ образца (рис. 1). Из микрофотографии поперечного сечения трехслойного керамического образца отчетливо видно отсутствие сквозной пористости. Также необходимо отметить хорошее качество интерфейса c.SSZ / t.SSZ, каких-либо расслоений и растрескиваний не наблюдалось.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа поверхности керамических образцов показали хорошее соответствие заявленному составу с минимальным содержанием примесных катионов (табл. 1). Необходимо отметить, что такие элементы, как гафний и иттрий, являются сопутствующими цирконию и скандию, соответственно.

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

t. SSZ		c. SSZ	
ZrO_2	92.9319 %	ZrO_2	86.6649 %
Sc_2O_3	6.3268 %	Sc_2O_3	10.8972 %
HfO_2	0.5573 %	HfO_2	0.9336 %
Y_2O_3	0.1195 %	Y_2O_3	1.2420 %
Fe_2O_3	0.0645 %	$Fe_2O_3/Al_2O_3/Cr_2O_3$	0.0400/0.1398/0.0826 %

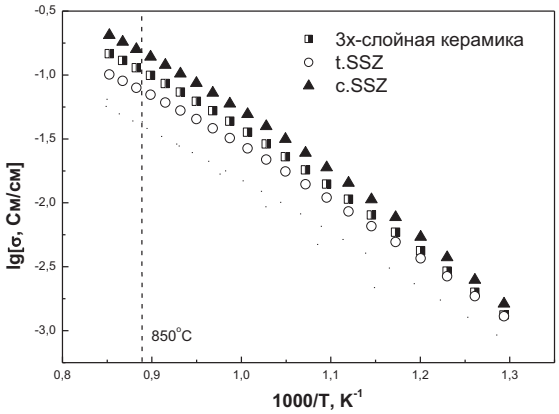
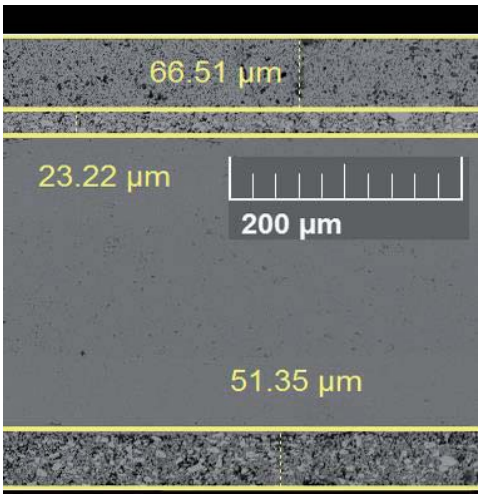


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности керамических образцов

Измерения электропроводности одно- и трехслойной керамики в продольном направлении выполнены четырехзондовым методом на постоянном токе. Температурные зависимости проводимости представлены на рис. 2. Измерения электропроводности в зависимости от pO_2 подтвердили наличие униполярной кислородной проводимости для всех исследованных составов. По данным ресурсных испытаний, проведенных при температуре 850°C, сопротивление c.SSZ электролита увеличивается не более чем на 7% за 1000 часов, сопротивление t. SSZ – не более, чем на 13 %. Максимальные потери электропроводности происходят в первые 200 часов, а в дальнейшем скорость деградации уменьшается с увеличением времени выдержки.

Электрохимические исследования проводились, как на симметричных ячейках, так и на топливных элементах. В качестве кислородного электрода использовали двухслойную структуру. Функциональный слой, прилегающий к электролиту, имел состав $La_2NiO_{4+\delta}$ + $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$, второй слой – $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$. Топливным электродом являлся NiO + $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$. Величины поляризационного сопротивления электродов составили: 0.16 и 0.45 Ом·см^2 при температуре 800 °C для LNO-SDC/LNF (в воздушной атмосфере) и Ni-SDC (во влажном водороде) соответственно. Величины омического сопротивления хорошо коррелируют с результатами измерений электропроводности на постоянном токе.



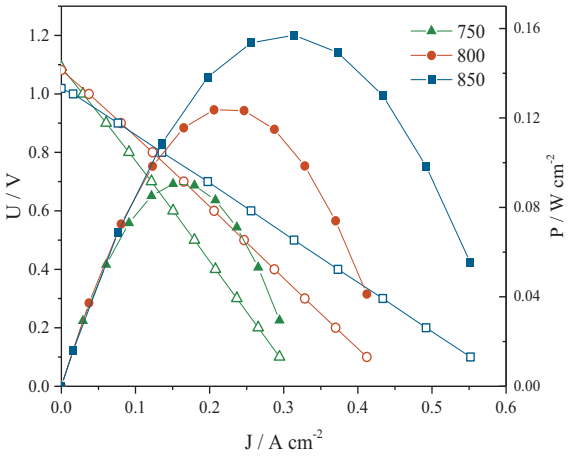


Рис. 3. Слева – микрофотография поперечного шлифа топливного элемента, справа - мощностные и вольтамперные характеристики топливного элемента типа: воздух/LNF/LNO-SDC/t.SSZ/c.SSZ/t.SSZ/Ni-SDC/влажный водород

Микрофотография исследованного топливного элемента с несущим трехслойным электролитом, а также вольтамперные и мощностные зависимости показаны на рис. 3. При 750 - 850 °C и при использовании влажного водорода в качестве топливного газа, мощность элемента составила около 90 - 160 мВт/см^2, соответственно. При всех исследованных температурах ЭДС разомкнутой цепи элемента соответствовало теоретическому значению, рассчитанному по уравнению.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 17-08-01227). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН. Авторы выражают благодарность генеральному директору ЗАО «НеоХим» (г. Москва) А.Е. Досовицкому за предоставленные порошки твердых электролитов на основе оксида циркония.

Влияние допирования кобальтом на характеристики катодного материала La_2NiO_4

Н.Б. Павздерин[1], А.В. Никонов[1], В.Р. Хрустов[1], И.В. Семенова[1], К.А. Кутербеков[2], К.Ж. Бекмырза[2], О.И. Гырдасова[3]

[1]Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
[2]Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, д. 2, Республика Казахстан
[3]Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Impact of cobalt doping on performance of La_2NiO_4 cathode material

N.B. Pavzderin[1], A.V. Nikonov[1], V.R. Khrustov[1], I.V. Semenova[1], K.A. Kuterbekov[2], K.Zh. Bekmyrza[2], O.I. Gyrdasova[3]

[1]Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, 620216, Yekaterinburg, Amundsena 106
[2]Gumilev Eurasian National University, 010008, Nur-Sultan, Satpaeva 2, Kazakhstan
[3]Institute of Solid-State Chemistry, Ural Branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Pervomaiskaya 91

e-mail: nipavzderin@iep.uran.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.56

В последнее время материалы со структурой Раддлсдена-Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где $n = 1, 2, 3$) [1] рассматриваются в качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Эти материалы характеризуются повышенной химической стабильностью, умеренным коэффициентом термического расширения (КТР) и высокими значениями коэффициента диффузии кислорода [2], что объясняется способностью вместить большое количество промежуточного кислорода слоями каменной соли. Кроме того, предполагается, что возможно создать большое количество кислородных вакансий в подрешетке перовскита при надлежащей стратегии легирования.

Цель данной работы – исследовать влияние допирования кобальтом на такие характеристики состава La_2NiO_4 как, проводимость, КТР и поляризационное сопротивление катодов в контакте с электролитом YSZ.

Составы $La_2Ni_{1-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3]. В качестве реактивов были использованы La_2O_3 (х.ч.), NiO (ч.д.а) и $Co(NO_3)_2$ (х.ч.). Стехиометрические смеси реагентов растворяли в 0,1 N растворе HNO_3. В качестве горючего вещества использовали этиленгликоль $HOCH_2CH_2OH$ (х.ч.). Синтезированные образцы отжигали при 1100°C для достижения однофазности. Удельную поверхность полученных порошков определяли методом BET с помощью автоматического анализатора TriStar 3000 (Таблица 1). Средний размер частиц d_{BET} совпадает с данными микроскопического исследования, проведенного на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (рис. 1). Морфология и размеры частиц всех порошков близки.

Образцы для измерения КТР формировали методом одноосного статического прессования и последующего спекания при температуре 1400°C в течении 10 часов. Измерение линейного расширения производили с помощью дилатометра Dil 402C на воздухе в диапазоне температур 20-1200°C. На полученных кривых линейного расширения наблюдается перегиб в области 800°C, в связи с этим были выделены две

температурные зоны: 20-800°C и 800-1100°C. Как видно из рис. 2, допирование никелата лантана Co приводит к увеличению КТР в обеих температурных зонах.

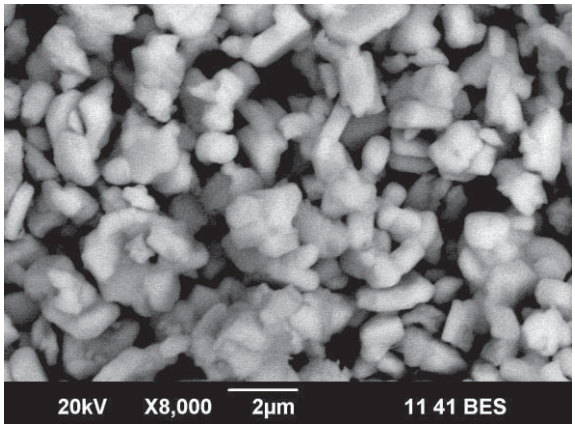


Рис. 1. Микрофотография порошка катодного материала $La_2Ni_{0,7}Co_{0,3}O_4$.

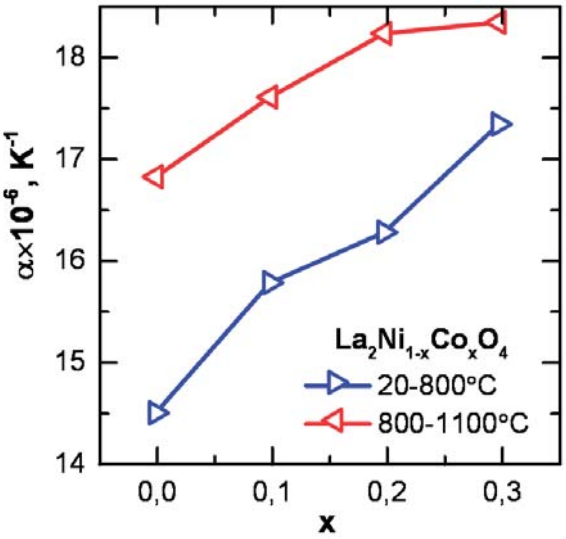


Рис. 2. Зависимость КТР составов от содержания кобальта.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков и катодных материалов.

Обозначение	Химический состав	S_{BET}, $м^2/г$	d_{BET}, мкм	КТР ($\times10^{-6}$), K^{-1}		σ, $(Ом*см)^{-1}$	
				20-800°C	800-1100°C	250°C	850°C
LN	La_2NiO_4	2,71	0,32	14,47±0,03	16,81±0,03	81,55	58,07
LNC-10	$La_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_4$	2,45	0,35	15,76±0,03	17,60±0,04	43,15	59,78
LNC-20	$La_2Ni_{0.8}Co_{0.2}O_4$	3,05	0,27	16,26±0,03	18,23±0,07	52,8	99,77
LNC-30	$La_2Ni_{0.7}Co_{0.3}O_4$	2,44	0,34	17,33±0,02	18,34±0,05	17,28	89,88

Для измерения проводимости 4-зондовым методом на постоянном токе из исходных порошков прессовали бруски прямоугольного сечения, которые спекали при 1400°C с выдержкой 4 часа. Плотности образцов были близки к теоретическим. Исследования проводили с помощью прибора Solartron Sl-1260/1287.

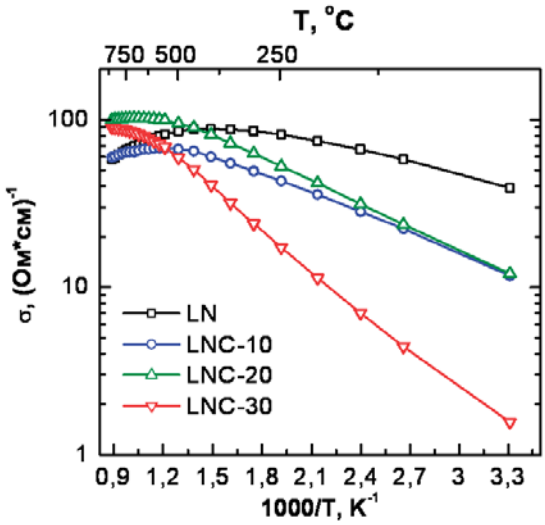


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости исследуемых материалов.

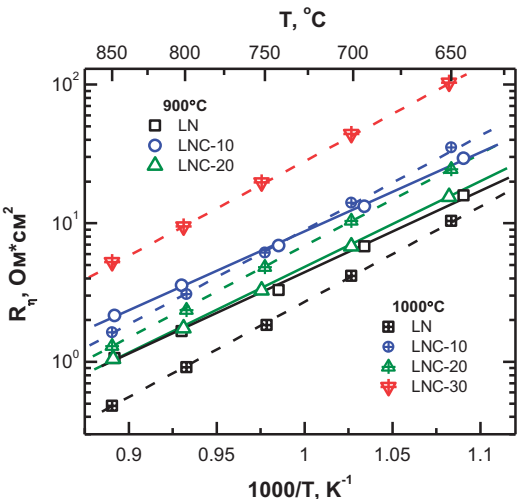


Рис. 4. Температурные зависимости поляризационного сопротивления катодных материалов.

На рис. 3 представлены данные о полной проводимости исследованных материалов. Видно, что введение кобальта в состав La_2NiO_4 уменьшает проводимость составов в низкотемпературной области, в то время как в высокотемпературной при введении Co выше 20 мол.% проводимость возрастает.

Для определения поляризационного сопротивления изготавливались симметричные образцы. Исследуемые катодные материалы наносили на высокоплотные диски из электролитного материала $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{2-\delta}$ (YSZ) методом окрашивания. Электроды припекали при двух температурах: 900 и 1000°C с выдержкой 1 час. Спектры импеданса снимали при напряжении 10 мВ в диапазоне частот 1 МГц - 0,1 Гц с помощью Solartron Sl-1260/1287. Измерения проводили в застойном воздухе.

Как видно из рис. 4 электроды припеченные при 1000°C характеризуются меньшим поляризационным сопротивлением чем электроды припеченные при 900°C, что, скорее всего, объясняется формированием лучшего контакта электрод-электролит. Зависимость поляризационного сопротивления от количества допанта носит сложный, нелинейный характер. Объясняется это тем, что введение кобальта влияет сразу на две характеристики материала: ионную проводимость и химическую активность по отношению к электролитным материалам, оказывающие противоположные действие на поляризационное сопротивление. Согласно литературным данным [4, 5] введение кобальта в состав La_2NiO_4 должно приводить к увеличению коэффициента кислородной диффузии и, тем самым, к снижению поляризационного сопротивления. С другой стороны, допирование Co приводит к интенсификации химического взаимодействия. В то время как в работе [6] показано, что при прокалке смеси YSZ с La_2NiO_4 в течение 4 часов при 1000°C образуется низкопроводящая фаза $La_2Zr_2O_7$. Следовательно, высокое поляризационное сопротивление LNC-30, скорее всего, обусловлено формированием низкопроводящей фазы на границе катод-электролит. Как было показано выше, добавка 10 мол.% Co приводит к уменьшению проводимости, что сказывается и на поляризационном сопротивлении. Таким образом, по совокупности всех характеристик оптимальным катодным материалом среди исследованных составов является LNC-20.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2015-0025.

Литература

[1] S. Yoo, S. Choi et al., «Electrical properties, thermodynamic behavior, and defect analysis of $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1+\delta}$ infiltrated into YSZ scaffolds as cathodes for intermediate-temperature SOFCs», *J. RSC Advances,* vol. 2, pp. 4648–4655 (2012).
[2] E. Boehm, J.-M. Bassat et al., «Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$ oxides», *J. Solid State Ionics,* vol. 176, pp. 2717–2725 (2005).
[3] Т.И. Чупахина, О.И. Гырдасова, Г.В. Базуев, «Синтез, структурные и морфологические характеристики ультрадисперсных порошков и керамики на основе твердых растворов $La_{2-x}Sr_{0.125}Pr_xNiO_4$ ($0 \le x \le 1.775$)», Известия РАН. Серия Физическая. Т. 77, с. 1276–1280(2013).
[4] H. Zhao, Q. Li et al., «Ln_2MO_4 cathode materials for solid oxide fuel cells», *J. Science China Chemistry*,. vol. 54, pp. 898–910 (2011).
[5] C.N. Munnings, S.J. Skinner, et al., «Oxygen transport in the $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ system», *J. Solid State Ionics*, vol. 176. pp. 1895–1901(2005).
[6] H. Zhao, F. Mauvy et al., «New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $La_{2-x}NiO_{4+\delta}$», *J. Solid State Ionics*, vol. 179. pp. 2000–2005 (2008).

Влияние легирующих добавок на удельное поверхностное сопротивление токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов из ферритных хромистых сталей марок AISI 430, 12Х17 и 08Х18Т1

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

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

Effect of alloying additives on area specific resistance of SOFC interconnects made of ferritic chromium steels

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

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

e-mail: ladyn@issp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.27

Токовые коллекторы являются ключевыми компонентами батареи (стека) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), так как выполняют функции электрической коммутации, разделения газовых пространств единичных топливных элементов, а также газораспределения. В случае планарной конструкции ТОТЭ токовые коллекторы представляют собой биполярные пластины с газовыми каналами, расположенными по обеим сторонам пластины. С целью снижения стоимости готовых батарей необходим поиск материалов взамен дорогостоящих специальных сталей марок Crofer 22APU(H). В данной работе исследовались ферритные хромистые стали марок AISI 430, 12Х17 и 08Х18Т1 с подходящими значениями коэффициентов теплового расширения (КТР) для использования в качестве материалов токовых коллекторов ТОТЭ (Таблица 1).

Таблица 1. КТР и химический состав ферритных хромистых сталей (%).

Название, фирма, страна изготовитель	**КТР, x10^{-6} K^{-1}**	**Fe**	**Cr**	**C**	**Mn**	**Si**	**Др легирующие добавки**
AISI 430, Китай	**12.9**	Бал.	16-18	0.12	0.26	0.55	0.5 (Nb)
12Х17-ГР ОАО Челябинский металлургический комбинат	**12.4**	Бал.	16-18	0.05	0.5	0.35	-
08Х18Т1 ОАО Челябинский металлургический комбинат	**12**	Бал.	17-19	0.08	0.8	-	0.1 (Al), 1(Ti)

Удельное поверхностное сопротивление (Rs) является основной характеристикой для аттестации материалов токовых коллекторов ТОТЭ. Известно, что для коммерческого использования Rs токового коллектора не должно превышать 40 мОм·см^2, а рост его в процессе работы не должен превышать 1%/1000 часов [1]. На рисунке 1 приводятся результаты исследования временных зависимостей удельного поверхностного сопротивления переходов ферритная нержавеющая сталь – катод ТОТЭ. Исследования проводили в воздушной атмосфере при температурах 800°-850°С и постоянной величине токовой нагрузки 0.5 А/см^2 по схеме, описанной ранее [2]. Как видно из

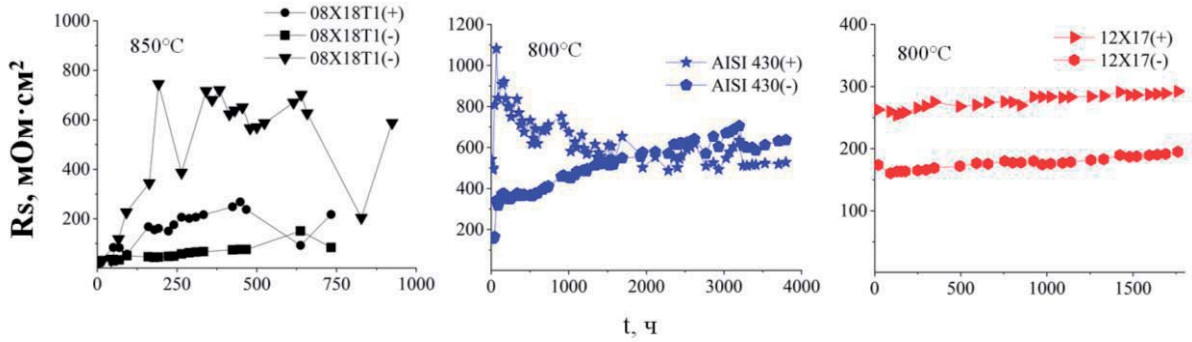


Рисунок 1. Временные зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода сталь | LSM катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 А/см^2 при температуре 850°С.

графиков - ни одна сталь не удовлетворяет вышеперечисленным требованиям. Так для переходов 08Х18Т1 | LSM катод по окончании испытаний (920 ч):
Rs ~150-700 мОм·см^2. Сопротивление увеличивалось скачкообразно в течение всего времени. За 4113 ч испытаний на воздухе Rs для переходов AISI 430 | LSM катод, включенных в прямом и обратном направлении составляло 540 и 680 мОм·см^2, соответственно. Для переходов 12Х17 | LSM катод $\mathbf{R_S}$ за 1760 часов с начала испытаний выросли не так существенно: на 11 – 12 % до 292 и 194 мОм·см^2. Метод окрашивания, с помощью которого наносили промежуточный слой катодного контактного клея между катодом и сталью не позволяет точно контролировать толщину наносимых слоев, поэтому у образцов из стали 12Х17 слой LSM клея был в два раза толще (50мкм) по сравнению с образцами из других сталей. По-видимому, слой клея в данном случае работал как защитное покрытие и сдерживал диффузию хрома и железа к поверхности и тормозил образование оксидной пленки [3]. И для 12Х17 | LSM катод наблюдалось небольшое увеличение **Rs** по сравнению с другими сталями.
Исследование поперечного сечения перехода 08Х18Т1 | LSM катод методом энергодисперсионного рентгеновского анализа показало, что на поверхности стали образовалась неравномерная оксидная пленка толщиной 30-40 μм из смеси оксидов состава Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$ и TiO_2 (рисунок 2). Для сравнения, на поверхности Crofer 22 APU(H) в процессе окисления образуется двуслойная окалина, состоящая из внешнего оксидного слоя $(Cr,Mn)_3O_4$ и внутреннего Cr_2O_3[4]. Наличие 1% титана в стали привело к образованию в самой стали на расстоянии 40-50 μм под поверхностью внутренне-окисленных областей из TiO_2. Также в стали согласно EDX анализу образовалась сетка включений в виде точек диаметром до 1 μм из оксида алюминия. Как видно из рисунка 2, наблюдается отслоение окалины на границе контакта 08Х18Т1 | LSM, связанное с возникновением внутренних напряжений вследствие разницы КТР окалины, ее отслоением и изменением площади контакта, что может быть также причиной резких скачков **Rs** (рисунок 1). На рисунке 3 и рисунке 4 приводятся микрофотографии с элементным анализом поперечных сечений сталей AISI 430 и 12Х17 после токовых испытаний в контакте с катодом в течение 4110 и 1500 часов, соответственно. На поверхности сталей образовалась оксидная пленка состава Cr_2O_3, $(Cr,Mn)_3O_4$ и SiO_2.

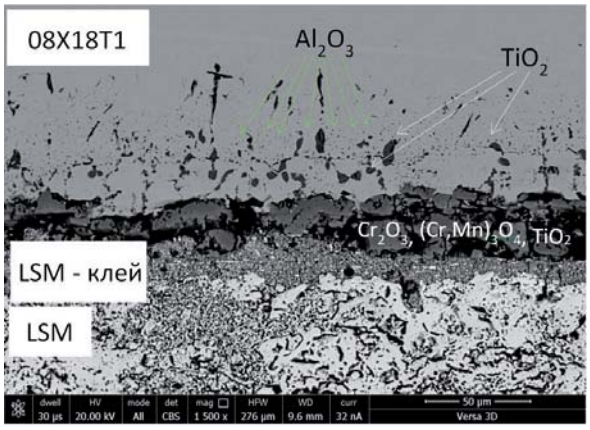


Рисунок 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения перехода 08Х18Т1 / LSM катод после токовых испытаний в течение 920 ч.

Исследование элементного анализа с помощью поверхностно-чувствительной ВИМС методики позволило также обнаружить слой SiO_2 толщиной до 1 мкм вдоль границы сталь 12Х17 | оксидная пленка (рисунок 4). Диффузия кремния к поверхности стального токового коллектора в процессе работы с образованием резистивных оксидов вносит существенный вклад в сопротивление перехода токовый коллектор - катод. Исследование химического состава катодного материала LSM после испытаний в контакте со всеми тремя сталями показало наличие хрома в LSM клее (рисунок 4)., что говорит о нежелательном испарении хрома с поверхности и взаимодействии с материалом катода. Подходящие значения КТР сталей 08Х18Т1, AISI 430, 12Х17 позволяют использовать данные стали в качестве материалов токовых коллекторов ТОТЭ, однако только с электропроводными защитными покрытиями.

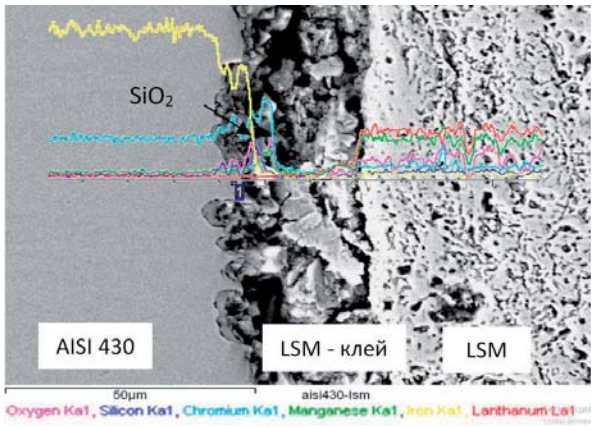


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение с элементным анализом поперечного сечения перехода AISI 430 | LSM катод после токовых испытаний в течение 4110 ч.

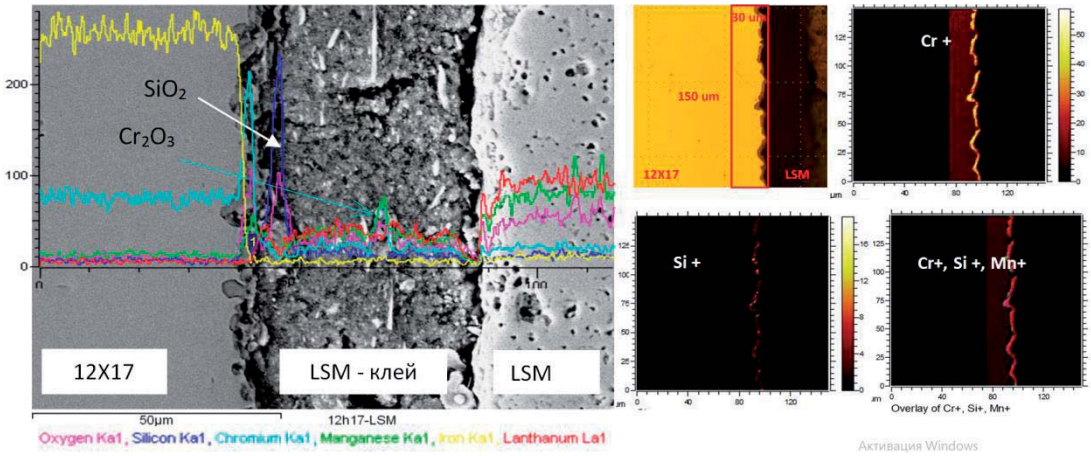


Рисунок 4. Электронно-микроскопическое изображение с элементным анализом поперечного сечения перехода 12Х17 / LSM-катод (слева) и химическое картирование элементов методом ВИМС (справа) после токовых испытаний в течение 1760 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] W.Z. Zhu and S.C. Deevi, “Opportunity of metallic interconnects for solid oxide fuel cells: a status on contact resistance”, *Mater. Res. Bull.*, vol.38, p. 957 (2003).
[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] Choi, J.J.; Lee, J.H.; Park, D.S.; Hahn, B.D.; Yoon, W.H., “Oxidation resistance coating of LSM and LSCF on SOFC metallic interconnects by the aerosol deposition process”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, p.1926 (2007).
[4] Rakshith Sachitanand, Mohammad Sattari, Jan-Erik Svensson, Jan Froitzheim, “Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38(35), p. 15328 (2013).

Окисление токовых коллекторов из Crofer22H с никелевыми защитными покрытиями в условиях анодной камеры твердооксидных топливных элементов

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

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

The oxidation of Crofer22H with Ni-coating interconnects in SOFC fuel side environments

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

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

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.57

В батареях твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) токовые коллекторы служат для обеспечения токосъема, выполняют функции распределения газовых потоков и разделения газовых пространств анодной и катодной камер. Токовые коллекторы ТОТЭ изготавливают из нержавеющих сталей с содержанием хрома свыше 16%. Специально для ТОТЭ была разработана ферритная нержавеющая сталь Crofer 22 APU(H) (Германия) [1] с содержанием хрома 22%, обеспечивающая достаточно низкие значения удельного поверхностного сопротивления по сравнению с аналогами, совместимые коэффициенты теплового расширения с другими компонентами батареи ТОТЭ. Однако без защитных покрытий Crofer 22 APU(H) не используется. При рабочих температурах ТОТЭ в воздушной атмосфере катодной камеры хромистые стали типа Crofer 22 APU(H) окисляется с образованием на поверхности резистивной окалины $Cr_2O_3/(Cr,Mn)_3O_4$; за счет испарения хрома с поверхности образуются летучие соединений хрома, которые блокируют трехфазную границу катод-кислород-электролит и приводят к электрохимической деградации батареи в целом. Ранее было показано, что защитное никелевое покрытие на стали Crofer 22 APU(H) предотвращает диффузию хрома к поверхности стали и обеспечивает низкие значения удельного поверхностного сопротивления (ASR) в течение длительных времен эксплуатации в катодных условиях ТОТЭ. [2]. В условиях высокой утилизации топлива в анодной камере батареи ТОТЭ растет концентрация паров воды и парциальное давление кислорода, что в свою очередь должно приводить к окислению токовых коллекторов со стороны анодной камеры. Поэтому исследование токовых коллекторов из стали Crofer 22 H с защитными никелевыми покрытиями в модельных условиях анодной камеры батареи ТОТЭ являются актуальными.

Для исследования удельного поверхностного сопротивления были собраны ячейки из образцов из Crofer 22H с Ni покрытием и анодного материала NiO (60%)+ScSZ1Ce(40%) в виде дисков. Для сравнения также собирались ячейки из стальных образцов без покрытия. Для лучшего контакта образцы токового коллектора и анода промазывали анодным контактным клеем на основе мелкодисперсного порошка NiO (60%)+ScSZ1Ce(40%) и органического связующего. Никелевые покрытия толщиной 20 мкм наносили по

разработанной ранее методики электроимпульсного осаждения с кратковременным

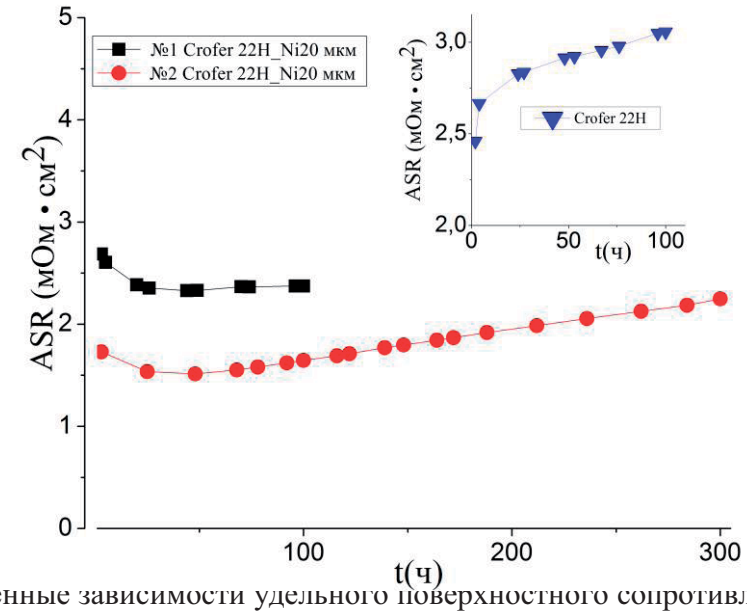


Рисунок 1. Временные зависимости удельного поверхностного сопротивления переходов «токовый коллектор из стали Crofer 22H – анод» с Ni покрытиями и без покрытия.

вакуумным отжигом [3]. Измерения сопротивления проводили четырехзондовым методом при 850°С в атмосфере влажного(3об.%) водорода и потоке 5 мл/мин.

На рисунке 1 представлены временные зависимости удельного поверхностного сопротивления токовых коллекторов из стали Crofer 22 H с защитными Ni покрытиями и без покрытий в контакте с анодом. Для образцов с покрытиями наблюдается уменьшение сопротивления в течение первых 50 часов выдержки, а затем сопротивление начинает незначительно увеличиваться. У образца без защитного покрытия сопротивление увеличивалось в течение всего времени испытаний. Исследование микроструктуры и состава поперечных сечений переходов «токовый коллектор из стали Crofer 22H с Ni покрытием – анод» после токовых испытаний показали, что рост удельного поверхностного сопротивления определяется ростом оксидной пленки непосредственно на поверхности покрытия. (Рисунок 2 и 3) В воздушной атмосфере катодной камеры при 850ºС оксидная пленка образуется под Ni покрытием и не вносит вклад в сопротивление . В процессе работы происходит частичное окисление покрытия с образованием NiO и под покрытием происходит окислительно-восстановительная реакция: Cr восстанавливает никель из NiO покрытия до металлического состояния с образованием оксида хрома. В результате реакции на границе между Crofer 22APU и Ni-покрытием возникают зерна Cr_2O_3, которые не участвуют в дальнейшей взаимной диффузии материалов покрытия и стали. Восстановленный металлический никель диффундирует в объем стали [2]. Как видно из рисунка 3, в анодных условиях взаимная диффузия компонентов стали и Ni также происходит, но недостаточно высокое парциальное давление кислорода не приводит к частичному окислению покрытия и, как следствие, окислительно-восстановительной реакции под поверхностью, сдерживающей диффузию хрома. По-видимому, для осуществления окислительно-восстановительной реакции с образованием оксида хрома под покрытием необходимо предварительно окислять поверхность токового коллектора с анодной стороны для частичного окисления никелевого покрытия.

Согласно данным химического анализа, полученного методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) в результате взаимной диффузии помимо Cr на поверхность

токового коллектора диффундирует также Mn, Si. Также как и в окислительных условиях в анодной камере в ферритной матрице стали на границах зерен образуются фазы Лавеса на основе ниобия, которые улучшают сопротивление ползучести стали Crofer 22 H по сравнению с Crofer 22APU[1].

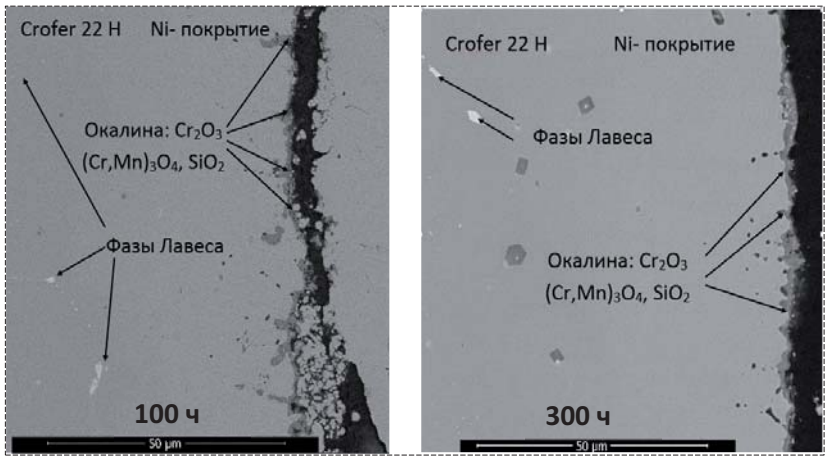


Рисунок 2. Поперечное сечение перехода «токовый коллектор из стали Crofer 22H с Ni покрытием – анод» после токовых испытаний.

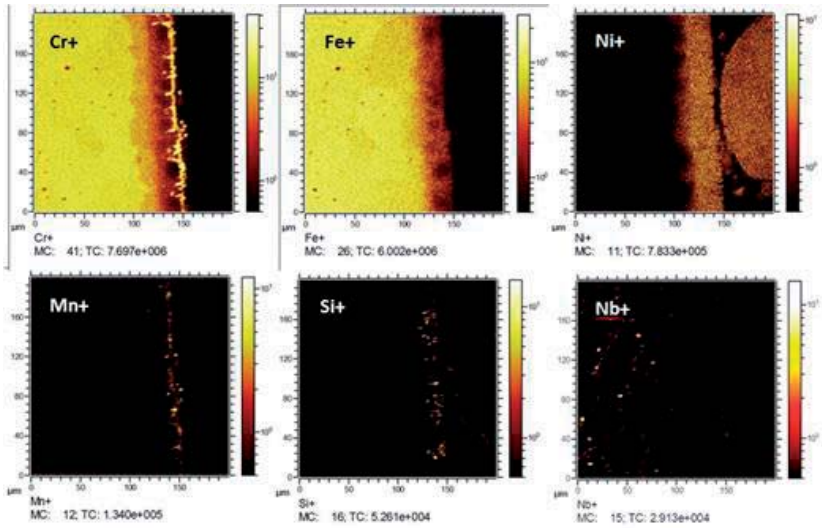


Рисунок 3. Химическое картирование элементов методом ВИМС поперечного сечения перехода «токовый коллектор из стали Crofer 22H с Ni покрытием – анод» после токовых испытаний в течение 100ч.

Литература

[1] Crofer 22 H – Material Data Sheet No. 4046. ThyssenKrupp VDM (2010).

[2] Н.В. Деменева, С.И. Бредихин« Формирование оксидных пленок и диффузионные процессы в приповерхностных слоях», *Электрохимия,* том 50, №8, с.808-813 (2014)

[3] Ледуховская Н.В., Струков Г.В., Бредихин С.И. Пат. РФ № 2465694, «Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения», Бюл. № 30, 8 с.(2012).

Обмен с поверхностью и диффузия кислорода в никелитах лантаноидов

Поротникова Н.М.,[1,2] Ходимчук А.В.,[1,2] Тропин Е.В.,[1,2] Ананьев М.В.[1,2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, ул. Академическая 20, 620137, Россия*
[2]*Уральский Федеральный Университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, ул. Мира 19, 620002, Россия*

Oxygen surface exchange and diffusion in nikelates of lanthanides

Porotnikova N.M.,[1,2] Khodimchuk A.V.,[1,2] Tropin E.S.,[1,2] Ananyev M.V.[1,2]

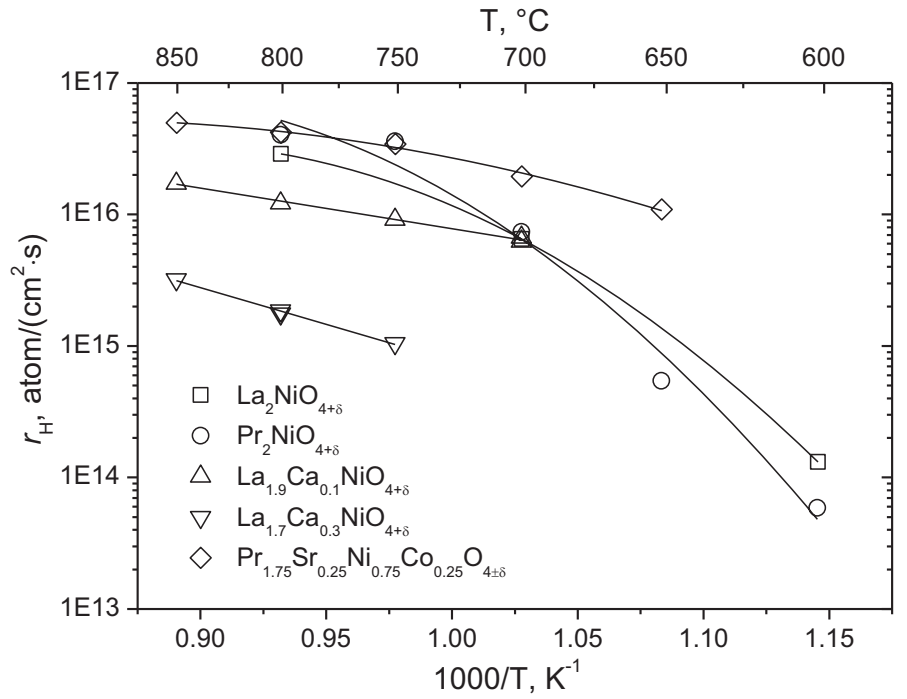
[1]*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ekaterinburg, Akademicheskaya 20, 620137, Russia*
[2]*Ural Federal University, Ekaterinburg, Mira 19, 620002, Russia*

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.59

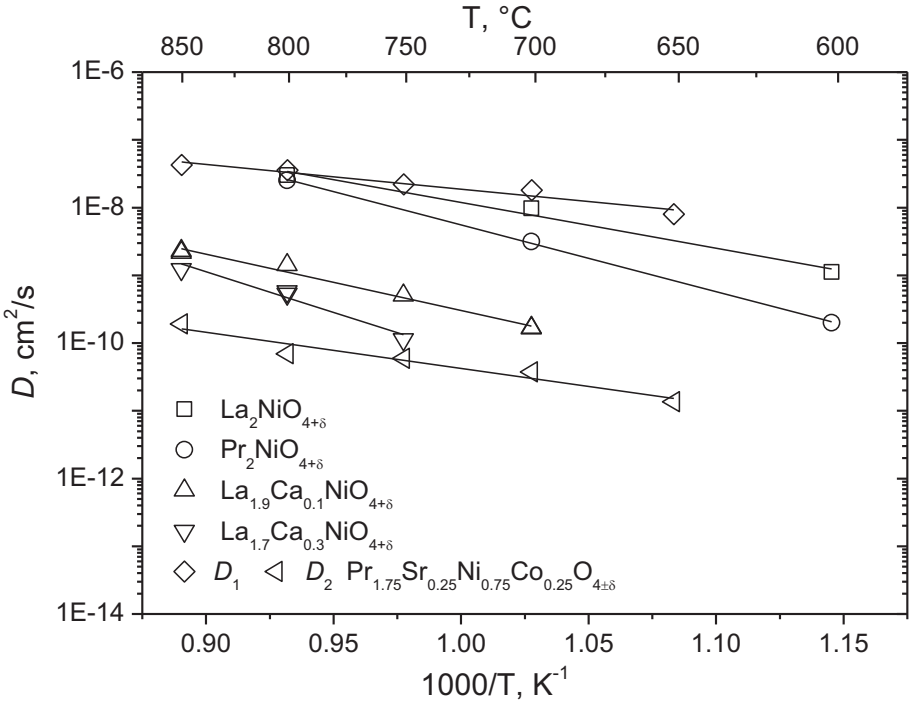
В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются оксидные материалы с высокой смешанной проводимостью, такие как никелиты лантаноидов с общей формулой $A_2BO_{4\pm\delta}$. Упомянутые сложные оксиды перспективны для использования в качестве катодных материалов высокотемпературных топливных элементов, материалов кислородных насосов, датчиков концентрации кислорода различного назначения, а также в качестве электрокаталитически активных мембран с селективной проницаемостью по кислороду.

Никелиты лантана или празеодима привлекают все большее внимание научного сообщества из-за высокой электронной и кислородной ионной проводимости и высокой каталитической активности с точки зрения процесса восстановления кислорода. Каталитическая активность в реакции восстановления кислорода обусловлена кинетикой обмена с кислородом газовой фазы. Использование метода изотопного обмена дает позволяет исследовать кинетику обмена кислорода смешанных проводящих оксидов. В связи с чем целью настоящего исследования является изучение влияния замещения в А-подрешетке на состав поверхностных дефектов и кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с поверхностью оксидов $A_2BO_{4\pm\delta}$ (где A – La, Pr, Ca и Sr; B – Ni и Co).

Образцы оксидных материалов $La_2NiO_{4+\delta}$, $La_{1.9}Ca_{0.1}NiO_{4+\delta}$, $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_{1.75}Sr_{0.25}Ni_{0.75}Co_{0.25}O_{4\pm\delta}$ синтезированы двумя методами: цитрат-нитратным методом и по керамической технологии. Однофазность образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа в излучении $Cu_{K\alpha}$ (λ=1.5418 Å) в интервале углов $10°<2\theta<90°$ при угловой скорости сканирования 2°/мин. Микроструктуру и элементный анализ керамических образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Элементный состав приповерхностной области определен методом рентгеновской фотоэлектронной спектрометрией. Источником возбуждающего излучения был алюминиевый анод рентгеновской пушки; мощность которой составляла 165 Вт. Кинетику взаимодействия газообразного кислорода с поверхностью оксидов изучали методом изотопного обмена с уравновешиванием газовой фазы в диапазоне температур 600–850°C и давлений кислорода 0.13-2.5 кПа. Перед экспериментом проводили полировку плотно-спеченной керамики на фильтровальной бумаге с использованием алмазной пасты разной зернистости.



(а)



(б)

Рис. 1. Температурная зависимость скорости гетерогенного обмена кислорода (а) и коэффициента диффузии кислорода (б) никелитов лантаноидов, P_{O_2}=1 kPa

Из экспериментальных данных - зависимостей концентраций молекул $^{18}O_2$, $^{18}O^{16}O$, $^{16}O_2$ в газовой фазе от времени проведения эксперимента, рассчитана доля изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе. Результаты эксперимента обработаны с использованием оригинального программного обеспечения в соответствии с моделью Езина и уравнения Клира. Рассчитаны скорость гетерогенного обмена кислорода r_H, и коэффициент диффузии кислорода D, рис. 1. С использованием статистической модели для всех оксидов рассчитаны скорость диссоциативной адсорбции кислорода r_a, и скорость инкорпорирования r_i [1].

При исследовании кинетики обмена кислорода никелита лантана обнаружена неоднородность поверхности [1]. Методом дифракции обратно-рассеянных электронов выявлено наличие зерен с различной кристаллографической ориентацией в поликристалле $La_2NiO_{4+\delta}$. Вероятно, упомянутая неоднородность поверхности может быть связана с существованием кинетически неэквивалентных апикальных и экваториальных плоскостей La–O. Введение кальция в подрешетку лантана привело к увеличению электропроводности материала [2], однако скорость обмена кислорода и коэффициент диффузии кислорода значительно снизились по сравнению с незамещенным никелитом лантана [3]. Изменение скорость-определяющей стадии обмена кислорода также наблюдалось при допировании кальцием. В случае оксида $La_2NiO_{4+\delta}$ лимитирующей стадией является стадия диссоциативной адсорбции кислорода, тогда как для оксида $La_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4\pm\delta}$ стадия инкорпорирования кислорода.

Для оксида $Pr_2NiO_{4+\delta}$ получена нелинейная температурная зависимость скорости гетерогенного обмена кислорода в координатах Аррениуса [1,4]. Нелинейный вид зависимости может быть связан с изменением соотношения между скоростью диссоциативной адсорбции кислорода и скоростью инкорпорирования. Изменение скорость-определяющей стадии кислородного обмена происходит вследствие сегрегации оксида PrO_x на поверхности плотной керамики.

Сложный кинетический профиль изотопного обмена кислорода получен для $Pr_{1.75}Sr_{0.25}Ni_{0.75}Co_{0.25}O_{4\pm\delta}$, включающий стадию гетерогенного обмена кислорода на поверхности, а также, по крайней мере, два процесса диффузии кислорода. Эти два процесса могут быть связаны с рядом различных факторов: либо с присутствием различных типов дефектов (кислородные промежутки и вакансии), либо с отличающейся диффузией кислорода в объеме и вдоль границ зерен. Вероятнее всего наличие двух коэффициентов диффузии можно объяснить присутствием двух фаз с одинаковым химическим составом $Pr_{1.75}Sr_{0.25}Ni_{0.75}Co_{0.25}O_{4\pm\delta,}$ но с различным содержанием кислорода, что следовательно, приводит к разной диффузии кислорода. Это предположение было подтверждено рентгеновским энергодисперсионным микроанализом, с помощью которого выявлено наличие этих двух фаз.

Литература

[1] M.V. Ananyev et al. *Physical Chemistry Chemical Physics,* V.18, pp. 9102–911 (2016).
[2] E. Y. Pikalova et al. *International Journal of Hydrogen Energy,* V.43, pp.17373-17386 (2018).
[3] E. S. Tropin et al. *Journal of Solid State Chemistry,* V. 262 , pp.199-213 (2018).
[4] N. M. Porotnikova et al. *Journal of Solid State Electrochemistry* V.22, pp. 2115–2126 (2018).
[5] E. Tropin et al. *Physical Chemistry Chemical Physics,* V. 21, pp.4779–4790 (2019).

Работа частично выполнена на оборудовании ЦКП "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН с использованием УНУ "Изотопный обмен". Исследования изотопного обмена кислорода поддержаны грантом Российского научного фонда (проект № 16-13-00053).

Проведение теоретических исследований по оптимизации состава и структуры МЭБ обратимого топливного элемента и его компонентов

<u>И.В. Пушкарева</u>[1,2], А.А. Калинников[1], В.И. Порембский[1], А.С. Пушкарев[1,2], С.А. Григорьев[2], С.В. Островский[1], В.Н. Фатеев[1]

[1]*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д.1*
[2]*Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14*

Conducting theoretical studies to optimize the composition and structure of the MEA of a reversible fuel cell and its components

<u>I.V. Pushkareva</u>[1,2], A.A. Kalinnikov[1], V.I. Porembskiy[1], A.S. Pushkarev[1,2], S.A. Grigoriev[2], S.V. Ostrovskiy[1], V.N. Fateev[1]

[1]*National Research Center "Kurchatov Institute", 123182, Moscow, pl. Academika Kurchatova, 1*

[2]*National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14*

e-mail: pushkareva_iv@outlook.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.18

В данной работе рассматривается задача об оптимальной структуре каталитического слоя (КС) кислородного электрода обратимого топливного элемента (ОТЭ). Разработка модифицированной модели транспорта в КС кислородного электрода ОТЭ основана на подходе, который применен ранее в [1]. Проведена серия расчетов с использованием разработанной модели транспорта. Результаты расчетов получены в виде зависимости напряжений модельного ОТЭ с исследуемым КС кислородного электрода в различных режимах и эффективности ОТЭ в целом от удельной массы Pt и Ir в КС и приведены на рисунке 1. Расчеты проведены при различных значениях объемного содержания полимерного электролита в КС, а также рабочих условиях (температура, влажность, плотность тока).

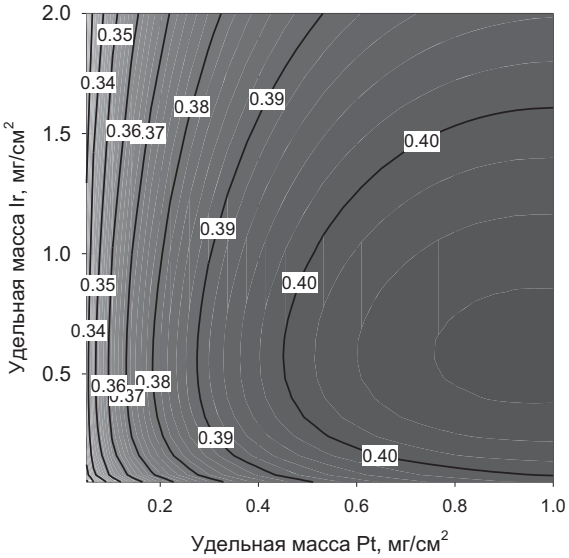


Рисунок 1. Эффективность ОТЭ в зависимости от m_{Pt} и m_{Ir}.

Результаты расчета показали:

1. При наиболее благоприятных условиях для высокой эффективности ОТЭ оптимальные величины удельной массы Pt и Ir в КС кислородного электрода ОТЭ составляют: m_{Pt}=0.8мг/см^2 и m_{Ir}=0.7мг/см^2. Максимальная величина эффективности ОТЭ при этом η_0=0.4.

2. Оптимальная величина объемной доли полимера, по отношению к объему всего слоя с учетом пористости равна X_{pv}=0.18 – 0.2, что примерно соответствует оптимальной доле полимерного электролита для катодного КС топливного элемента.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171) в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт».

Литература

[1] S.A. Grigoriev, A.A. Kalinnikov «Mathematical modeling and experimental study of the performance of PEM water electrolysis cell with different loadings of platinum metals in electrocatalytic layers», *International journal of hydrogen energy*, vol. 42, 1590−1597, (2017).

Катализаторы, используемые в риформере для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов

А.В.Самойлов[1], В.А.Кириллов[2], С.И.Бредихин[1]

[1] *ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д.2*
[2]*ИК СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева д.5*

Catalyst used in reformer for solid oxide fuel cell based power plant

A.V.Samoilov[1], V.A.Kirillov[2], S.I.Bredikhin[1]

[1] *Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2*
[2]*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Lavrentiev Ave. 5*

mail: samoilov@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.2

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. При этом для работы энергоустановки в условиях сверхнизких температур необходимо использовать топливо, не замерзающее во всём рабочем интервале температур и обладающее высоким выходом целевого продукта – водорода. Примером такого топлива является метанол, который что по объемной плотности хранения H_2 в 1,5 раза превосходит жидкий водород.

Оптимальным с точки зрения получения топлива для топливных элементов (H_2) процессом конверсии является паровая конверсия. Существующие катализаторы паровой конверсии метанола, представляют собой вариации Cu-Zn-Al - оксидные системы с модифицирующими добавками MgO, Cr_2O_3, ZrO_2., CeO_2 и др. Практически все перечисленные катализаторы обладают высокой активностью и селективностью при температурах в диапазоне 200–350°С. Однако эти системы имеют один существенный недостаток: при температурах выше 350 °С медьсодержащие катализаторы постепенно дезактивируются в ходе реакции вследствие спекания активного компонента. В связи с этим возникла необходимость поиска термостабильных катализаторов способных работать при высоких температурах (400-700 С) т.е. в области оптимальной для применения, полученного синтез-газа в энергоустановке на базе твердооксидных топливных элементов.

При приготовлении катализаторов, в качестве армирующего носителя, были использованы гофрированные сетки из нержавеющей стали саржевого плетения или пористая никелевая лента. Затем на базе катализаторов были приготовлены структурированные каталитические блоки, диаметром 16 - 18 мм, установленные в проточном реакторе, представляющим собой трубку диаметром 20 мм, обогреваемую с внешней стороны. Радиальная теплопроводность катализатора из-за использования

металлопористого носителя была на уровне 1 - 2 Вт/м·К, градиентов температур по радиусу не наблюдалось. В экспериментах измерялся состав продуктов реакции на выходе из реактора и температура катализатора на входе и выходе из реактора. Объем загрузки катализатора соответствовал 100 см^3.

Рассматривались три стадии протекания процесса конверсии:

1. Паровая конверсия спирта до CO_2 и H_2: $C_nH_{2n+1}OH + (2n-1)H_2O \rightarrow nCO_2 + 3nH_2$ (1)
2. Гидрирование CO_2: $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (2)
3. Метанирование CO_2: $CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ (3)

Для катализаторов на базе пористой никелевой ленты с активным компонентами состава Co_2O_3-MnO_2/Al_2O_3 и Rh_2O_3/Al_2O_3 продуктов далек от равновесного (таблицы 1, 2), то есть процесс конверсии протекает без стадии метанирования (3). Область температур проведения конверсии 480 – 520 °С.

Таблица 1 – Результаты испытаний катализатора Rh_2O_3/Al_2O_3 в процессе конверсии CH_3OH (H_2O/C = 3:1)

№	H_2O+CH_3OH, г/ч	$T_{конв}$, °С	Состав продуктов конверсии, % (об.)			
			H_2	CO	CO_2	CH_4
1	136	517	58,4	9,7	19,5	13,3
2	159	470	61,06	15,7	13,9	8,4
Термодинамическое равновесие		470	44,4	2,1	23,4	30,1

Таблица 2 – Результаты испытаний катализатора Co_2O_3-MnO_2/Al_2O_3 в процессе конверсии CH_3OH (H_2O/C = 3:1)

№	H_2O+CH_3OH, г/ч	$T_{конв}$, °С	Состав продуктов конверсии, % (об.)			
			H_2	CO	CO_2	CH_4
1	80	517	69,04	6,7	22,1	0,24
2	91	490	68,9	8,8	20,5	0,718
3	159	480	67,5	13,1	16,5	0,62
4	170	479	67,4	13,2	16,3	0,66
Термодинамическое равновесие		479	46,2	2,5	23,1	28,2

Из представленных в таблице 3 данных можно видеть, что катализаторы, приготовленные на основе оксидов Co и Mn на сетчатом носителе в отличие от катализаторов, приготовленных из этих же оксидов на основе пористой никелевой ленты активны при температурах, превышающих 600 °С и обеспечивают конверсию метанола порядка 30 %. При дальнейшем повышении температуры процесса конверсия метанола возрастает в 2 – 2,5 раза. Следует особо отметить, что геометрическая поверхность самого металлосетчатого носителя невелика. С целью увеличения удельной поверхности при формировании катализатора на основе оксидов Cu-Co-Mn в состав активного компонента был введен оксид магния. Как видно, активность полученного таким образом катализатора, значительно превосходит активность всех других оксидных катализаторов этой серии.

Таблица 9 – Каталитическая активность катализаторов на металлосетчатом носителе

Состав активного компонента	T, °С	Состав продуктов конверсии, % (об.)			X_{CH_3OH}
		H_2	CH_4	CO	
CuO-Co_2O_3-Fe_2O_3/сетка	550	32	3,4	-	5,9
	600	46,1	4,6	5,1	29,2
	650	52,5	5,8	10	55,3
	700	49,5	5,7	11,2	59,5

$CuO-ZnO-CrO-Al_2O_3$/сетка	300	40	-	0	12,6
	400	56	-	0,4	61
	500	57	0,4	6,3	68,4
	700	54,3	2,6	12	67,5
$CuO-Co_2O_3-MnO_2-MgO$/сетка	400	48	0,9	13,8	36,5
	500	54,8	1,1	16	70
	600	51,6	3,8	14	75
	700	54,2	2,5	13	75,9

Таким образом, полученные катализаторы обладают высокой, активностью, селективностью и термостабильностью, что делает возможным их применение в топливном процессоре для энергоустановки на базе твердооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Моделирование вольт-амперной характеристики топливного элемента с твердым полимерным электролитом

Л.В.Серебриников[1,2], А.П.Мельников[2], А.А.Рычков[2]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Национальный исследовательский университет Московский энергетический институт, 111250, Россия, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14;
[2]ООО «НИЦ ТОПАЗ», 121205, Россия, г. Москва, Сколково, д. 42.

Simulation of the current-voltage characteristics of a solid polymer electrolyte fuel cell

L.V.Serebrinikov[1,2], A.P.Melnikov[2], A.A.Rychkov[2]

[1] National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 111250, Russia, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14
[2] «RC TOPAZ» LLC, 121205, Russia, Moscow, Skolkovo, 42.

e-mail: l.serebrinikov@inenergy.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.17

В настоящей работе представлены результаты моделирования динамики потоков газов (водорода и воздуха) в газоподводящих каналах ячейки топливного элемента с твердым полимерным электролитом. Представлена принципиальная схема для изучения влияния геометрии биполярных пластин на характеристики ТПТЭ. Показан результат измерения вольт-амперной характеристики для топливного элемента с каналами змеевикового типа и проведено сравнение экспериментальной ВАХ с теоретической.

Ключевые слова: Твердополимерный топливный элемент, биполярная платина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов была спроектирована электрохимическая ячейка (рис.1.), включающая в себя следующие компоненты:

-МЭБ (на рисунке не показан). В качестве электролита использована твердополимерная мембрана Nafion R212. Загрузка платины на анод составляет 2 мг/см^2, на катод – 4 мг/см^2 что, по опытным данным [1], обеспечивает плотность тока 1 А/см^2 при напряжении ячейки 0.6 В.

-Монополярные пластины. Материал - графит марки ЭГ-ФФ.

- Токосъемная пластина. Электрическая мощность ячейки – 180 Вт. Для отвода такой мощности без риска перегрева ячейки по расчету требуются медные пластины толщиной 3 мм.

-Изоляционные пластины. Выполнены из непроводящего конструкционного материала (стеклотекстолит СТЭФ-1), предохраняющего ячейку от короткого замыкания через болтовое соединение.

-Болты М6, гайки М6 и шайбы гровера. Обеспечивают стяжку ячейки.

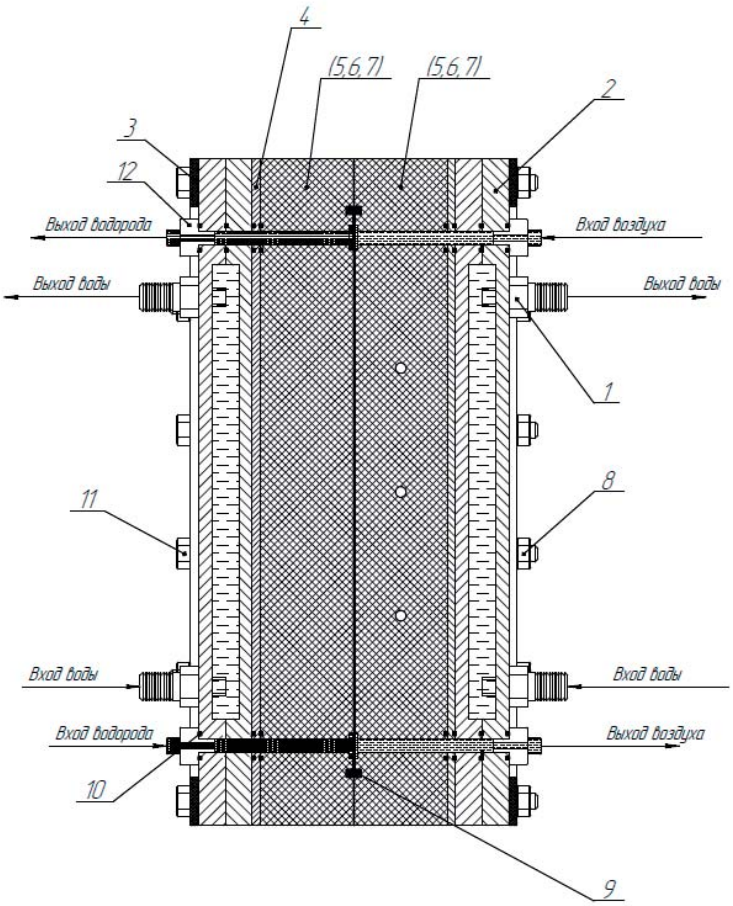
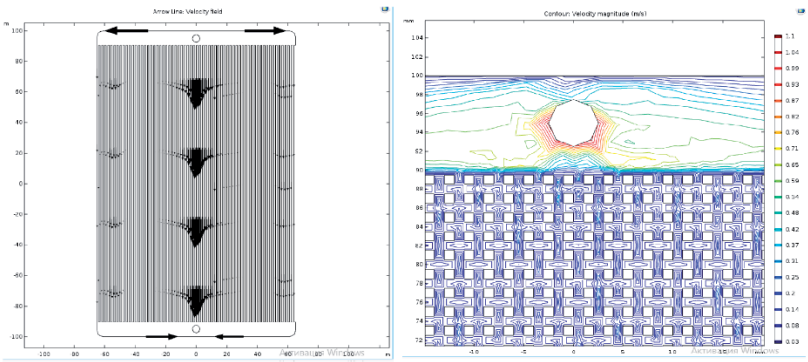


Рис.1. Устройство электрохимической ячейки

1 – штуцер водяной; 2 – радиатор водяного охлаждения; 3-электроизоляционная пластина; 4 – медная токосъемная пластина; 5,6,7 – газоподводящая монополярная пластина; 8 – гайка, 9 – уплотнительный шнур, 10 – уплотнительное кольцо, 11 – болт, 12 – штуцер газовый.

Конструкция ячейки позволяет осуществлять многократную сборку/разборку ячейки без потери герметичности.

Гидродинамические расчеты были проведены в программном пакете «Comsol multiphisycs». Эпюры скоростей реагентов, а также теоретическая вольт-амперная характеристика, представлены на рисунке 2 и 3.



А Б

Рис.2. А – эпюра распределения скоростей в пластине с каналами линейного типа. Давление на входе – 1 атм.; Б – эпюра распределения скоростей в пластине с каналами точечного типа. Давление на входе – 3 атм.

Снятие вольт-амперных характеристик топливного элемента проводилось на испытательной станции Hydrogenics G-60. На анод подавали газообразный водород с

давлением 2 атм., относительной влажностью 70% и температурой 25 °С. На катод подавали воздух с давлением 2 атм, относительной влажностью 50% и температурой 25 °С.

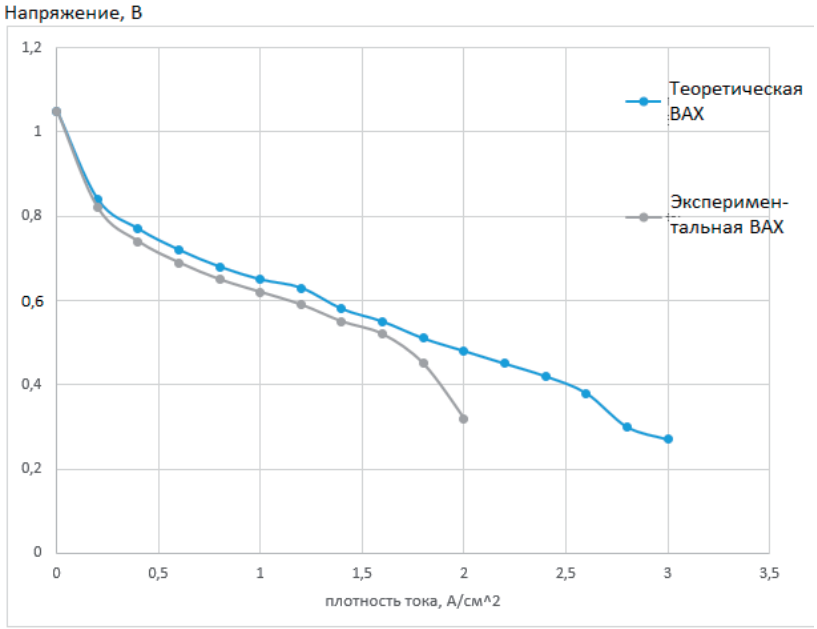


Рис.3. Расчетная и экспериментальная вольт-амперные характеристики.

Литература

[1] Lei Xing, Yan Wang, Prodip K. Das, Keith Scott, Weidong Shi. Homogenization of current density of PEM fuel cells by in-plane graded distributions of platinum loading and GDL porosity. *International journal Hydrogen Energy*. (2018)

[2] Д.А.Вырыханов. Математические задачи в электроэнергетике. Учебное пособие. *Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т*, 29 с. (2015)

[3] Comsol AB, Введение в Comsol Multiphysics v.5.1, 179 с. (2015)

NMR Studies of Proton-exchange Membranes in Wide Temperature and Humidity Ranges

Elena Galitskaia[1], Alexei F. Privalov[2], Max Weigler[2], Michael Vogel[2], Alexei Kashin[3], Ivan Ryzhkin[1,3], Vitaly Sinitsyn[1,3]

[1]*Institute of Solid State Physics RAS, 2 Academician Ossipyan str. 142432, Chernogolovka, Russia*
[2]*Institute für Festkorperphysik, Technische Universitat Darmstadt, Hochschulstr. 6, 64289, Darmstadt, Germany*
[3]*Inenergy LLC, Electrodnaya str., 12-1, 111524, Moscow, Russia*

e-mail: sinitsyn@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019.2FC.6

The current interest in proton-conductive polymers is largely due to their practical use as proton-exchange membranes fuel cells (PEMFC). The most important characteristic of proton-exchange membranes is their protonic conductivity. It was established that both the sulfogroups concentration (equivalent weight) and the side chains length strongly affect the protonic conductivity of perfluorinated polymers. Another transport parameter important for PEMFC performance is H_2O self-diffusion coefficient due to back flow of water from cathode to anode. However there are a significant discrepancies in published data of H_2O self-diffusion coefficient especially at temperatures below room one.

We investigated the diffusion coefficients of different membranes in a wide temperature range (from -90 ^oC to 80^oC) with controlled humidity using NMR diffusometry in static field gradients (SFG). The self-diffusion coefficient, D_{NMR}, was measured by stimulated echo method. The experiments were performed at NMR frequencies of 60 MHz and 162 MHz and in magnetic field gradients of 15 T/m and 141 T/m. The investigated membranes differed in equivalent weight and in the length of side chains, thus allowing to determine the effect of the carrier concentration and the size of the channels on the diffusion coefficient.

The temperature dependencies of self-diffusion coefficient were measured for all membranes saturated in the air atmosphere with 30, 50, 80 and 98% humidity in the temperature range from 0°C to 80°C. The values of D_{NMR} weakly depend on the type of membrane and decrease by factor of 7 with humidity reduce from 98% to 30%. The temperature dependences of the self-diffusion coefficient are well described by the Arrhenius equation $D=D_0exp(-E/kT)$ and characterized by the activation energy of E=0.2 eV for all studied samples, which coincides with the activation energy of self-diffusion in water. This indicates the similarity of the self-diffusion micromechanism in proton-exchange membranes and in bulk water.

Studies at temperatures in the range from 0 to -90°C were carried out on membranes, differing in the length of their side chains. It was found that at high water content the dependences of D(T) for all membranes coincide (within the experimental error), but at low humidity diffusion is a factor of two higher in a membrane with a shorter side chain. The activation energy in the low temperature range is close to ~0.4 eV and almost independent of humidity for the investigated samples. Such increase of activation energy is due to change in the microscopic mechanism of self-diffusion with decreasing temperature. A similar behavior was observed for the temperature behavior of the Debye relaxation time, which indicates a similar mechanism for these two processes in proton-exchange membranes.

Электрокатализаторы с носителем на основе графеноподобных материалов для топливных элементов с ТПЭ

Н.А. Иванова[1], Д.Д. Спасов[1,2], М.А. Соловьев[1,2], И.В. Пушкарева[1,2], А.С. Пушкарев[1,2], А.А. Плосконосов[2], В.Н. Фатеев[1],

[1]НИЦ «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия
[2]НИУ "МЭИ", ул. Красноказарменна, д. 14, Москва, 111250, Россия

Graphene-like materials supported electrocatalysts for solid polymer electrolyte fuel cells

N.A. Ivanova[1], D.D. Spasov[1,2], M.A. Solovyev[1,2], I.V. Pushkareva[1,2], A.S. Pushkarev[1,2], A.A. Ploskonosov[2], V.N. Fateev[1]

[1]NRC «Kurchatov institute», 1 Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia
[2]NRU "Moscow Power Engineering Institute", 14 Krasnokazarmennaya str., Moscow, 111250, Russia

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.92

В топливных элементах (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) наиболее часто используются электрокатализаторы на основе Pt. Для увеличения площади активной поверхности и электрокаталитической активности, а также улучшения стабильности и снижения стоимости изготовления электродов необходимо обеспечить равномерное распределение наночастиц Pt по носителю. Углеродные сажи в настоящее время получили наиболее широкое распространение в качестве носителя электрокатализаторов для ТЭ, которые, однако, не могут удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к носителю в условиях работы ТЭ. Поэтому другие углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, нановолокна, углеродные аэрогели и графеноподобные материалы также рассматриваются в качестве альтернативных носителей [1,2].

В последние годы графеноподобные материалы привлекают большое внимание научного сообщества в силу таких своих уникальных свойств, таких, как высокая электропроводность, площадь поверхности, стабильность и стойкость в агрессивных средах [3].

Перспективным подходом к синтезу электрокатализатора для ТЭ с ТПЭ является единовременное восстановление прекурсоров наночастиц Pt и графеноподобного материала, в качестве которого может выступать эксфолиированный оксид графита [4]. Такой подход позволяет предотвратить образование агломератов и «рестекинг» «чешуек» графена, которые имеют место при использовании предварительно восстановленного графеноподобного материала и достичь более высокой активной поверхности электрокатализатора [5].

В представленной работе синтезированы и исследованы электрокатализаторы с графеноподобными материалами в качестве носителя (включая методом единовременного восстановления прекурсоров наночастиц Pt и восстановленного оксида графена). Структура и электрохимические свойства полученных образцов изучены с использованием просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, циклической вольтамперометрии и др. методов, а также в составе мембранно-электродных блоков ТЭ с ТПЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-53025, а также при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (проект № 1390).

Литература

[1] E. Antolini, “Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts”, *Appl. Catal. B Environ*., vol.123-124, pp. 52–68 (2012).
[2] S. Sharma, B. G. Pollet “Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review”, *J. Power Sources*, vol.208, pp. 96-119 (2012).
[3] Y. Yang, C. Han, B. Jiang, J. Iocozzia, C. He, D. Shi, T. Jiang, Z. Lin “Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage”, *Mater. Sci. Eng. R-Rep*., vol.102, pp. 1-72 (2016).
[4] L.I. Şanlı, V. Bayram, B. Yarar, S. Ghobadi, S.A. Gürsel “Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of support type and impregnation–reduction methods”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.41, pp. 3414–3427 (2016).
[5] C. Xu, X. Wang, J.W. Zhu “Graphene−metal particle nanocomposites”, *J. Phys. Chem. C*, vol.112, pp. 19841–19845 (2008).

Pt-utilization caused by an accelerated stress testing for electrocatalysts with tin dioxide coating

D.D. Spasov[1,2], N.A. Ivanova[1], E.V. Kukueva[1], S.V. Akelkina[1], A.S. Pushkarev[1,2], S.V. Ostrovskii[1], V.N. Fateev[1]

[1]*National Research Centre "Kurchatov Institute", 1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, Russia*
[2]*National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Krasnokazarmennaya 14, Moscow, Russia*

e-mail: spasovDD@outlook.com
DOI : 10.26201/ISSP.2019/FC.7

Platinum-based electrocatalysts are commonly used for proton-exchange membrane (PEM) fuel cells. Corrosion resistance is a very important characteristic of suitable catalyst support together with high electrical conductivity, high surface area, hydrophobicity, morphology, porosity, etc. The promising strategy aimed to mitigate carbon supports limitations is using of carbon-based hybrid supports. One of the most attractive materials is a tin oxide (SnO_2) owing to its availability, cost-effectiveness, and non-toxicity [1].

Catalysts preparing.

Firstly, the SnO_2-colloid was obtained from $SnCl_2$ $2H_2O$. Then the carbon support was added to this mixture. The particle adsorption on the support was carried out for 48 hours under constant stirring at atmospheric pressure to prepare SnO_2/C composite. The preparation of the platinum electrocatalyst on carbon support was carried out using the ethylene glycol reduction method. The aqueous solution of $H_2PtCl_6 2H_2O$ was used as the Pt precursor and the weight content of platinum was 20 wt.% in all cases. The SnO_2 content was in the range from 5 to 20 wt.%.

Structural studies.

XRD-analysis. The diffractograms were recorded in Co Kα - radiation in the diffraction angle interval $2\vartheta = 20 \div 120$ degrees with a step of $\Delta 2\vartheta = 0.07$ degrees with exposure at a point of 2 s. The following system of slits was used: a 0.7 mm slit on the tube, a 5 mm slit on the detector, and a Soller slit on the tube and on the detector, with a distance of 2.5 mm between the plates.

S/TEM were performed. A scanning/transmission electron microscope (S/TEM) Titan 80–300 (Thermo-Fisher Scientific, Beverly, MA, USA) equipped with a spherical aberration (Cs) electron probe corrector, and high-angle annular dark field (HAADF) (Fischione, Export, PA, USA) detector, EDX spectrometer (EDAX, Mahwah, NJ, USA), and post-column Gatan Image Filter (GIF; Gatan, Pleasanton, CA, USA) was used.

Electrochemical studies. The cyclic voltammograms (CVs) were measured in Ar-saturated 0.5M H_2SO_4 at 25°C using a conventional three-electrode glass cell. The measurements were performed using a Solartron 1285 (Solartron Analytical, USA) potentiostat. The catalyst's electrochemically active surface area (ECSA) was calculated using the hydrogen adsorption-desorption peaks region as described [2].

The accelerated stress testing (AST) [3,4] was performed in the three-electrode cell as well by potential cycling in the range of 0.6–1.1 V vs. RHE with a sweep rate of 0.1 V s^{-1}.

Results and discussion. Several Pt-electrocatalysts with tin dioxide coating to protect the carbon support was synthesized. Fig. 1 showed the XRD spectra of the sample with 10 wt.%

SnO_2 ($Pt^{20}SnO_2^{10}$/C). One of the most intense lines from the hexagonal crystal lattice of graphite, reflections from the tetragonal lattice of SnO_2 (cassiterite) and from the face-centered cubic lattice of Pt are showed on Fig. 1.

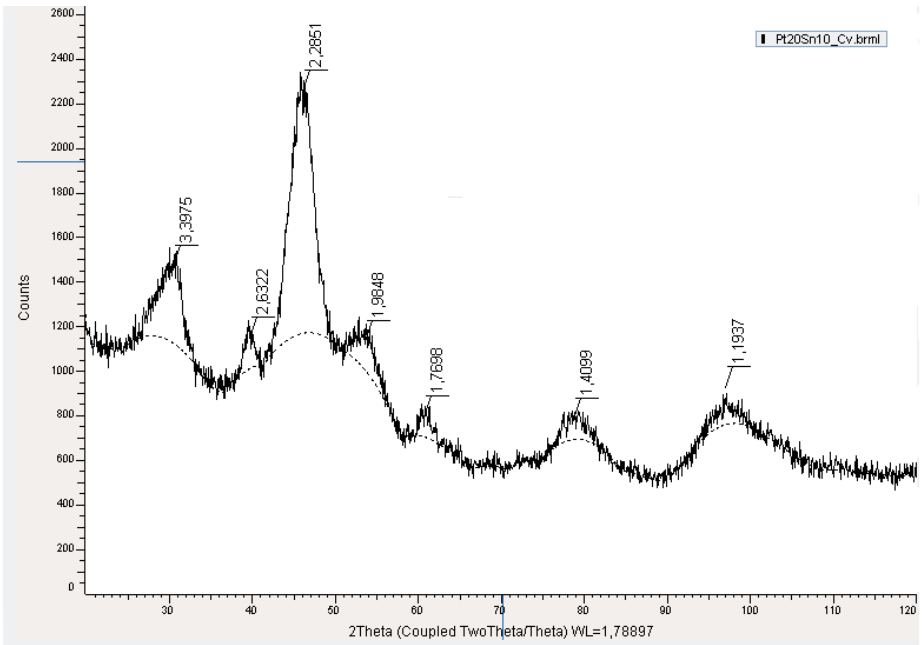


Fig. 1 XRD spectra of $Pt^{20}SnO_2^{10}$/C.

The mean size of individual Pt and SnO_2 particles was 3.4 and 4.5 nm respectively (Fig. 2). The ECSA values for obtained catalysts were 78.8, 51.0, 57.8 and 55.2 m^2gPt^{-1} of the samples with 0, 5, 10 and 20 SnO_2 wt.% content, respectively. The ECSA values for electrodes catalytic layers are in a good agreement with the XRD and TEM data. Synthesized catalysts were subjected to AST (Fig. 3).

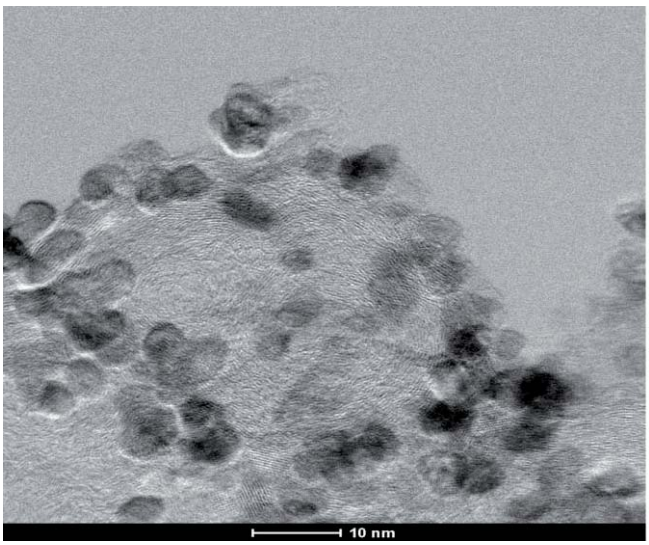


Fig. 2 TEM image of the $Pt^{20}SnO_2^{10}$/C catalyst particles.

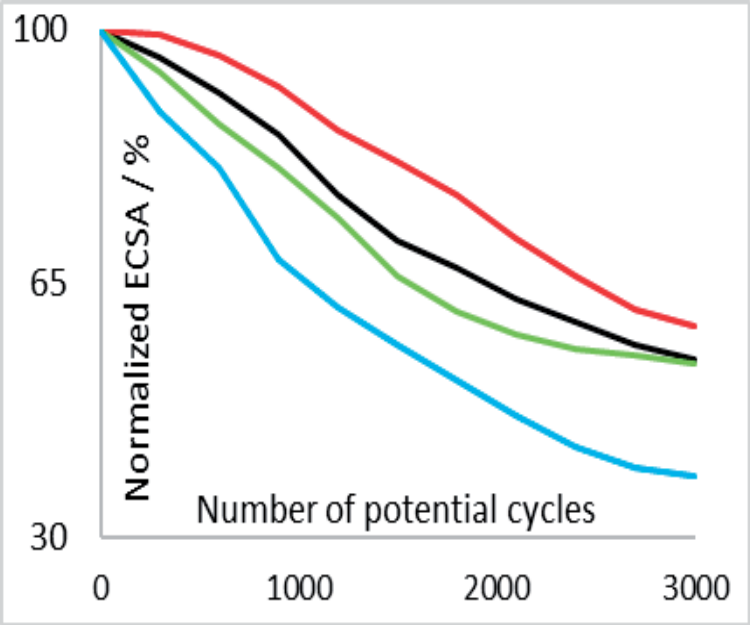


Fig. 3 Normalized ECSA values of the catalysts with 0 (green line), 5 (black line), 10 (red line) and 20 (blue line) SnO_2 wt.% as a function of potential cycles number.

Catalysts with 10 wt% tin oxide showed the lowest ECSAs lost during AST with relative to others.

The use of tin oxide as a coating for carbon carriers improves the durability of electrocatalysts in ORR. The initial catalyst ECSA was decreased in comparison with the Pt/C (C- carbon support).

The reported study was funded by RFBR according to the research project №18-29-23030. Studies performed in NRC “Kurchatov institute” were supported by project no. 1390.

References

[1] F. Labbé, T. Asset, M. Chatenet, Y. Ahmad, K. Guérin, R. Metkemeijer, S. Berthon-Fabry, “Activity and Durability of Platinum-Based Electrocatalysts with Tin Oxide–Coated Carbon Aerogel Materials as Catalyst Supports.”, *Electrocatalysis*, vol.15 (2019).

[2] S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, “Evaluation of carbon supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolysers.”, *J. Power Sources,* vol.177, pp.281–285 (2008).

[3] K. Aziz, K.N. Bhabesh, C.Joyanti, “Nanopillar structured Platinum with enhanced catalytic utilization for electrochemical reactions in PEMFC.”, *Electrochim. Acta*, vol.146, pp.171–177 (2014).

[4] S. Raghunandan, M.A. Shuang, “An opinion on catalyst degradation mechanisms during catalyst support focused accelerated stress test (AST) for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs).”, *Appl. Catal*., vol.239,pp.B636-643 (2018).

Электрохимический синтез нанокатализаторов на основе Ni-Mo для реакции выделения водорода

Н.А. Иванова[2], Д.Д. Спасов[2], У.М. Курбанова[1], Р.Г. Гусейнова[1], А.Ш. Алиев[1]

[1] Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Г. Джавида просп., 113, г. Баку, Азербайджан
[2]НИЦ “ Курчатовский институт “, пл. Академика Курчатова, 1, г. Москва, Россия

Electrochemical synthesis of Ni-Mo-based nanocatalysts for hydrogen evolution reaction

N.A. Ivanova[2], D.D. Spasov[2], U.M. Kurbanova[1], R.G. Guseynova[1], A.Sh. Aliyev[1]

[1]Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad. M. Nagiyev, H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic
[2]NRC "Kurchatov Institute", 1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, Russia

e-mail: spasovDD@outlook.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.6

Реакция выделения водорода (HER) за последние десятилетия была исследована на многих элементах - Cu, Au, Mo, Pd, Fe [1,2], Ni [2,3], Ti [4]. Электроды, используемые в качестве катода в реакции выделения водорода, были или в виде чистого металла или в легированной форме. Среди чистых металлов наилучшими катализаторами для HER являются драгоценные металлы, однако дефицит и дороговизна не позволяют широкомасштабно применять их в промышленности. Никелевые и стальные катоды, покрытые сплавами, могут проявлять улучшенную электрокаталитическую активность, соизмеримую с каталитической активностью благородных металлов и уменьшить перенапряжение выделения водорода [5,6].

Обычно при совместном электроосаждении молибдена с никелем из водных электролитов содержание молибдена в осадках не превышает 38-40% [7,8]. В данной работе рассматриваются условия, при которых возможно получение осадков из щелочного электролита с содержанием молибдена до 80%. Состав электролита (М): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 0.107÷0.12 , $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ - 0.08÷0.15, H_3BO_3 –0.08÷0.1М, NH_4Cl- 0.1÷0.13М, NH_4OH -7; pH – 11.2, температура электролита 298К, плотность тока - 1.5-2.5 А/дм^2. В качестве катода использовали никель и сталь марки Ст.3.

Исследование кинетики и механизма совместного осаждения Ni с Mo проводилось методом снятия потенциодинамических кривых. На рис.1. приведены поляризационные кривые отдельных компонентов и кривые их совместного осаждения из щелочного электролита. По расположению этих кривых и основываясь на результатах химического анализа и данных, полученных при исследовании осадков на сканирующем электронном микроскопе (SEM), можно сделать вывод, что при совместном осаждении на катоде образуется сплав Ni с Mo.

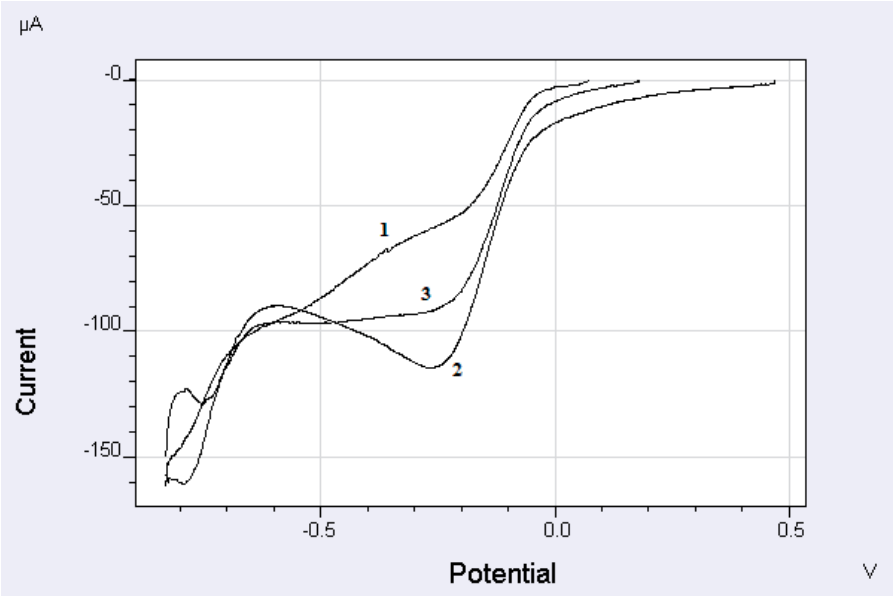


Рис.1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения Ni, Mo и Ni-Mo из щелочного электролита (М): 1- 0.107 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ + 0.13 NH_4Cl+ 0.1 H_3BO_3 + 7 NH_4OH; 2- 0.124 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ +0.1 H_3BO_3 + 7 NH_4OH; 3- 0.107 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ +0.124 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ + 0.13 NH_4Cl+ 0.1 H_3BO_3 + 7 NH_4OH;

Электрокаталитическое поведение осажденных пленок Ni-Mo были исследованы в нейтральной (0.5M Na_2SO_4) и щелочной (3M NaOH) средах.

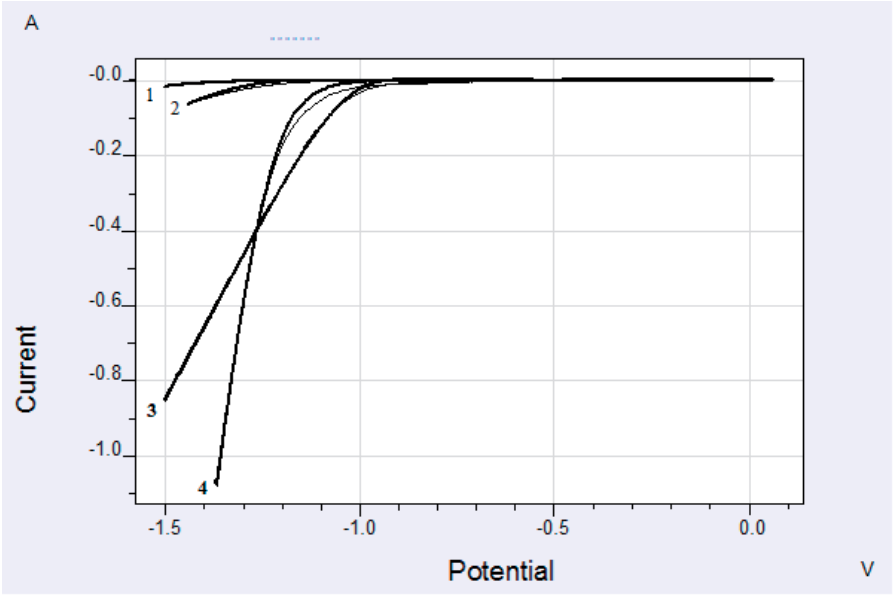


Рис.2. Каталитическая активность различных электродов в нейтральной (0.5M Na_2SO_4) среде: 1-платина, S=$4 \cdot 10^{-3}$дм^2, 2- никель, S= $2 \cdot 10^{-2}$ дм^2 ,3- Ni-Mo на никелевой подложке, S= $2 \cdot 10^{-2}$, 4-Ni-Mo на стальной подложке S=$7.6 \cdot 10^{-2}$ дм^2.

На рис.2. приведены поляризационные кривые реакции HER, снятые в нейтральном растворе, на платине, никеле и Ni-Mo сплавах, осажденных на никеле и стали марки ст.3. Каталитическая активность электролитических пленок Ni-Mo в нейтральной среде на порядок был выше, чем активность платинового электрода. В щелочной среде каталитическая активность полученных осадков была несколько ниже.

Исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171) в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт».

Литература

[1] W.A. Badawy, H.E. Feky, N.H. Helal, H.H. Mohammed, “Cathodic hydrogen evolution on molybdenum in NaOH solutions.”, *Int J Hydrogen Energy*, vol.38, N23, pp.9625-9632 (2013).

[2] J.M. Jaksic, M.V. Vojnovic, N.V. Krstajic, “Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes.”, *Electrochim Acta*, vol.45, N25, pp.4151-4158 (2000).

[3] R. Bocutti, M.J. Saeki, A.O. Florentino, CL.F. Oliveira, AC.D. Angelo. “The hydrogen evolution reaction on Codeposited Ni hydrogen storage intermetallic particles in alkaline medium.”, *Int J Hydrogen Energy,* vol.25, N11, pp.1051-1058 (2000).

[4] B. Liu, J.B. He, Y.J. Chen, Y. Wang, N. Deng, “Phytic acid-coated titanium as electrocatalyst of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte.”, *Int J Hydrogen Energy*; vol.38, N8, pp.3130-3136 (2013).

[5] A.Sh. Aliyev, R.G. Guseynova, U.M. Gurbanova, D.M. Babanly, V.N. Fateev, J.V. Pushkareva, D.B. Tagiyev, “Electrocatalysts for water electrolysis.”, *Chemical Problems*, vol.3, N16, pp.283-306 (2018).

[6] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, “Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions - A Review.”, *İnt. J Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1-19 (2014).

[7] N.V. Krstajic, V.D. Jovic, Lj. Gajic-Krstajic, B.M. Jovic, A.L. Antozzi, G.N. Martelli, “Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution.”, *Int. J Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 3676 – 3687 (2008).

[8] N.V. Krstajic, Lj. Gajic-Krstajic, U. Lacnjevac, B.M. Jovic, S. Morad, V.D. Jovic, “Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni-MoOx coatings electrodeposited from Watt’s type bath containing MoO_3 powder particles.*”, İnt. J Hydrogen Energy*, vol.36, pp. 6441-6449 (2011).

Experimental investigation of changes in membranes morphology and microstructure under freeze-thaw cycles for PEMFCs

D.D. Spasov[1,2], N.A. Ivanova[1], A.S. Pushkarev[1,2], S.I. Butrim[2], E.A. Seregina[1], V.N. Fateev[1]

[1]*National Research Centre "Kurchatov Institute", 1, Akademika Kurchatova pl., Moscow, Russia*
[2]*National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Krasnokazarmennaya 14, Moscow, Russia*

e-mail: spasovDD@outlook.com
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.5

For a number of fuel cells applications (including the power supply of the Arctic territories, unmanned aerial vehicles, etc.), there is an urgent need to ensure their launch and operation at negative temperatures. Studies of the operation of FC at low temperatures started long enough. A certain practical success has been achieved, namely, the launch of solid polymer fuel cells in the temperature range -20 °C - -15 °C [1-5] is reported. However, the optimal solution to the described problem has not been found, which retains the relevance of modern research in this area [6,7].

In this paper, we studied the effect of temperature cycling from the room (about 20 ^{O}C) to low (-35 or -80 ^{O}C) on the physicochemical and operational characteristics of the membrane. We investigated the membrane brand Nafion 212 50 μ thick. The membranes treated with three different methods: D – dry, untreated membrane, M – treated by the standard method membrane without liquid water and L – treated according to the standard method membrane with traces of a liquid DI water. The standard procedure of membrane treatment assumed the transfer of the membrane to the H^+-form during boiling in HNO_3 aqua solution. Membranes were exposed to low temperatures by cycling from -35 (-80) to 20 ^{O}C, and the duration of each stage was at least 2 hours (see figure 1). After a certain number of cycles, the membranes were ex-situ examined.

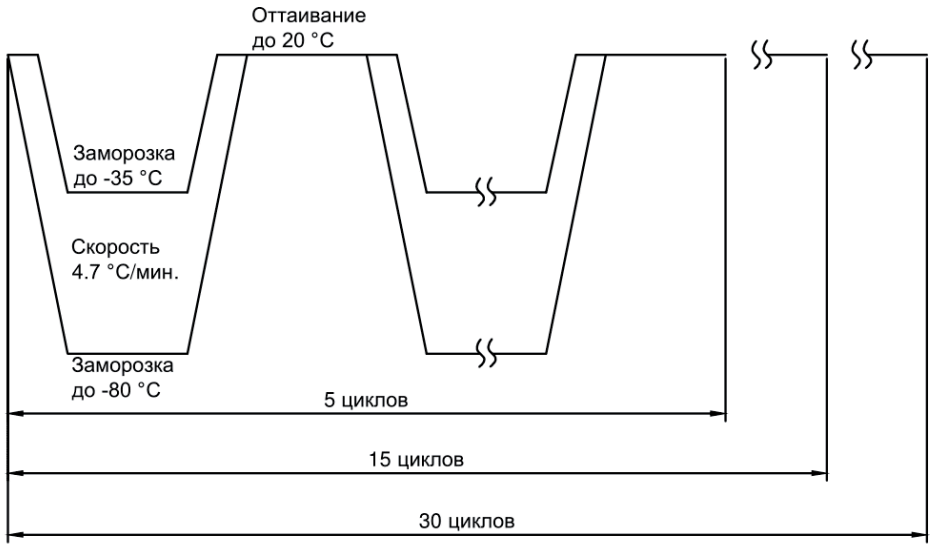


Fig. 1. Freeze-thaw cycles method scheme.

Experimental studies. ESEM was performed. The specific volume resistance and moisture capacity of the membranes were also investigated.

The membranes were also tested as part of a membrane-electrode bloke and [40]Pt/Vulcan XC-72 (10 wt.% of Teflon) was used as a catalyst for the anode and cathode with a deposition density of 1.05 mg/cm^2.

The measurements of the polarization curve versus current density were performed using a Solartron 1285 (Solartron Analytical, USA) potentiostat in the potential range from 0.9 to 0.1 V in the potentiodynamic mode. The operating temperature of the cell is 35-50 °C. Two U-I curves of each cell were taken sequentially, first using oxygen and hydrogen, and then hydrogen and air as operating gases.

ESEM images for D and M membranes were obtained (see figure 2). Visible differences in membranes morphology are not observed on these images.

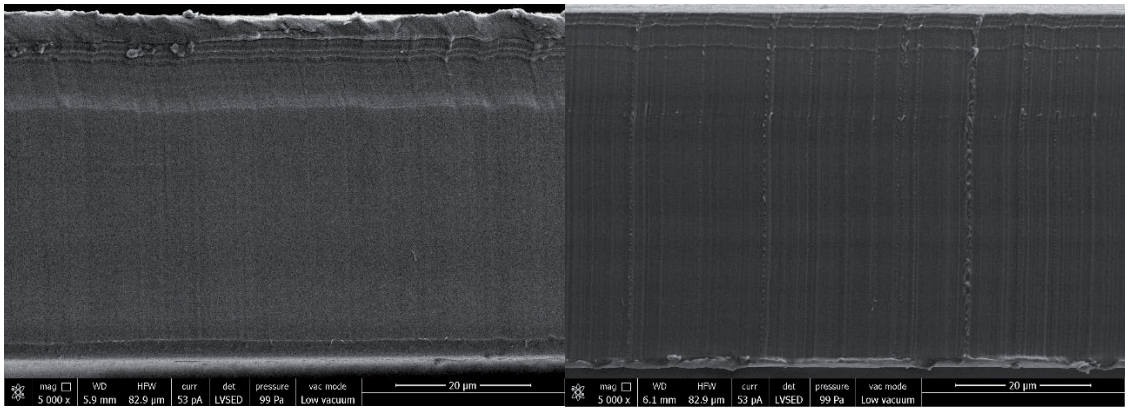


Fig. 2. ESEM images of D (left) and M (right) membranes. Scale bar 20 µ.

In figure 3, the curves of changes in the specific volume resistance for various membranes after 5, 15, and 30 cycles are freeze-thaw plotted. Visible dependence is observed only for dry untreated membrane. Such an effect is observed for both resistivity and water capacity. Water capacity of all investigated membranes was near 20 wt.%.

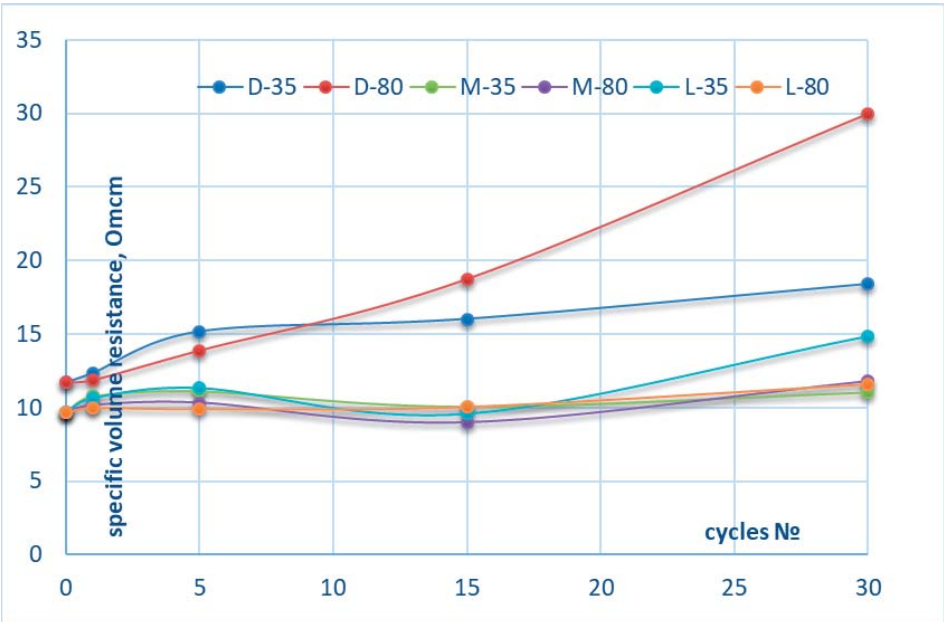


Fig. 3. The specific volume resistance versus number of freeze-thaw cycles (the numbers in the membrane name indicate freezing temperature).

In the FC cell, M and L membranes are used, for which influence of freeze-thaw cycles for morphology and properties is absent. For these membranes, U–I curves in the 1 cm^2

experimental FC with GDL — Sigracet 39 BC were obtained. The U-I curves are shown in figure 4.

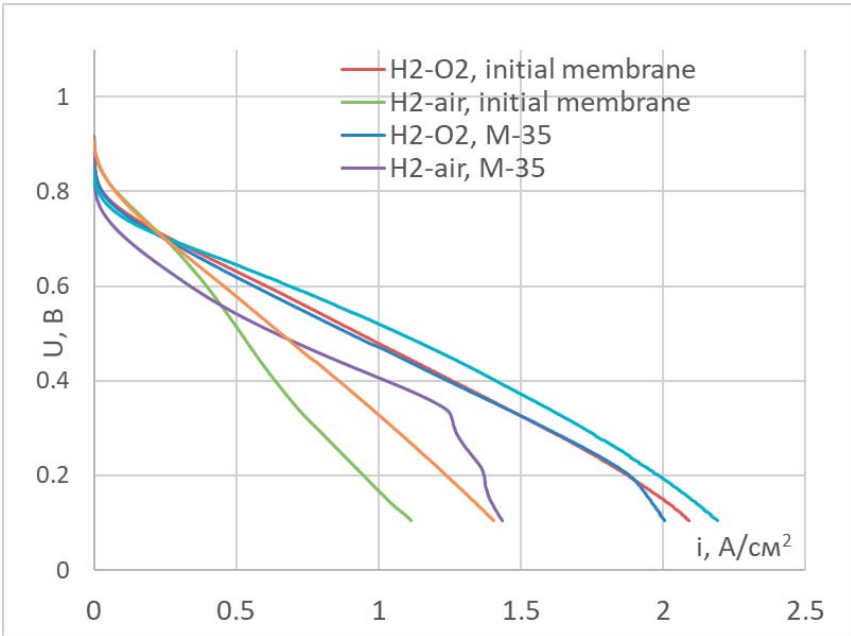


Fig. 4. U-I curves for 1 cm^2 FC with membranes after 30 freeze-thaw cycles.

According to the results of research, it can be concluded that the working parameters of the cell with the membranes subjected to freezing are improved in comparison with the initial characteristics of FC.

The reported study was funded by RFBR according to the research project №18-29-23030. Studies performed in NRC “Kurchatov institute” were supported by project no. 1390.

References

[1] F. Jiang, C-Y. Wang, “Potentiostatic start-up of PEMFCs from subzero temperatures.”, *J Electrochem Soc*, vol.155, pp.B743–51 (2008).

[2] M. Khandelwal, S. Lee, M.M. Mench, “One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack.”, *J Power Sources*, vol.172, pp.816–30 (2007).

[3] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, F. Xiong, “Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology.”, *Int J Hydrogen Energy*, vol.39, N183, pp. 69–78 (2014).

[4] Q. Guo, Y. Luo, K. Jiao, “Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell.”, *Int J Hydrogen Energy*, vol.38, pp.1004–15 (2013).

[5] Y. Tabe, M. Saito, K. Fukui, T. Chikahisa, “Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell.”, *J. Power Sources*, vol.208, pp.366-373 (2012).

[6] Z. Wan, H. Chang, Sh. Shu, Y. Wang, H. Tang, “A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells.”, *Energies,* vol.7, pp.3179-3203 (2014).

[7] L. Yao, J. Peng, J-b. Zhang, Y-j. Zhang, “Numerical investigation of cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells in the presence of super-cooled water.”, *Int J of Hydrogen Energy*, vol.43, N32, pp. 15505-15520 (2018).

Термодинамика и кинетика растворения водорода в протонпроводящих оксидах на основе скандата лантана

Фарленков А.С., Шевырев Н.А., Власов М.И., Ходимчук А.В., Поротникова Н.М., Строева А.Ю., Ананьев М.В.

Институт высокотемпературной электрохимиии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Свердловская область, Академическая, 20

Thermodynamics and Kinetics of Hydrogen Uptake by Proton-Conducting Oxides Based on Lanthanum Scandate

Farlenkov A.S., Shevyrev N.A., Vlasov M.I., Khodimchuk A.V., Porotnikova N.M., Stroeva A.Yu., Ananyev M.V.

Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS,
620990, Ekaterinburg, Sverdlovsk region, Academicheskaya, 20

e-mail: a.farlenkov@yandex.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.96

Протонпроводящие электролиты являются перспективными функциональными материалами для электрохимических устройств распределенной и водородной энергетики (твердооксидные топливные элементы, электролизеры, газовые сенсоры, риформеры, насосы и др.).

Ранее нами было показано [1], что оксиды на основе $LaScO_3$ обладают высокими значениями протонной проводимости в среднетемпературном диапазоне (500−700 °C) во влажных водородсодержащих атмосферах. Реакцию гидратации, с образованием протонных дефектов, для таких соединений обычно записывают с помощью системы обозначений Крёгера-Винка следующим образом:

$$H_2O + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^{\times} = 2OH_O^{\bullet} \quad (1)$$

В случае глубоко восстановительных атмосфер, в частности, в атмосфере сухого водорода, реакция инкорпорирования водорода может быть записана в виде:

$$\tfrac{1}{2}H_2 + O_O^{\times} = OH_O^{\bullet} + e' \quad (2)$$

Согласно литературным данным для оксидов на основе скандата лантана до сих пор нет устоявшейся точки зрения о количестве поглощенной воды из газовой фазы в различных окислительных и восстановительных атмосферах. Более того, полностью отсутствует информация о процессах инкорпорирования сухого водорода в этих соединениях.

В работе использовали метод изотопного обмена водорода с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы [2] для исследования кинетики межфазного обмена водорода с протонпроводящими оксидами $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0; 0.04; 0.09) в температурном диапазоне 300–800 ºC и давлении водорода $pH_2(D_2)$ = 2–20 мбар. По полученным экспериментальным данным определены концентрации изотопов водорода в оксидах, обнаружены термодинамические и кинетические изотопные эффекты растворимости сухого водорода в данных оксидных соединениях, Рис. 1 [2].

На рис. 1 (а, б) видно, что отличаются как равновесные значения долей изотопов водорода в газовой фазе, связанные с растворимостью изотопов водорода в оксиде, так и наклоны начальных участков кинетических зависимостей, отражающие скорость

межфазного обмена водорода. Обнаружено, что растворимость газообразного дейтерия в исследуемых оксидах выше, чем газообразного протия, Рис. 1 (б).

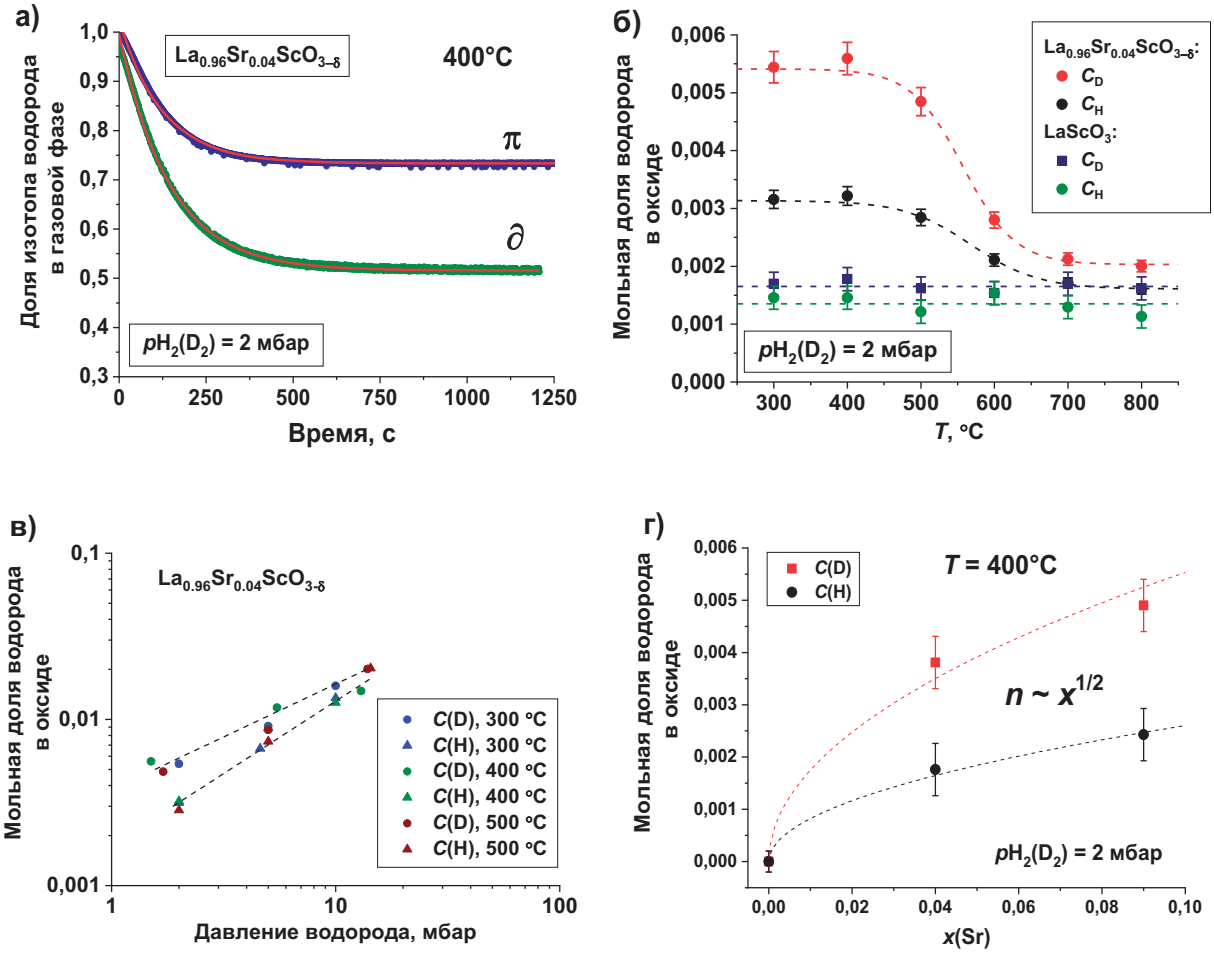


Рисунок 1. Зависимость мольной доли дейтерия (∂) и протия (π): (а) в газовой фазе от времени; (б) от температуры для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0; 0.04); (в) от давления водорода для оксида $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$; (г) от концентрации стронция в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0; 0.04; 0.09)

Установлено, что, что с понижением температуры и повышением давления водорода мольная доля водорода в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0.04; 0.09) увеличивается, Рис. 1 (б, в), в то время как с увеличением уровня акцепторной примеси величины мольных долей протия и дейтерия в данных соединениях сопоставимы по величине уже при температуре 400 °C, Рис. 1 (г). Таким образом, в работе высказано предположение о том, что для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0; 0.04; 0.09) реакция гидрирования (2) не является единственной, и возможным механизмом электронной компенсации заряда для реакции гидрирования (2) является локализация электронных дефектов на вакансиях кислорода:

$$V_O^{\bullet\bullet} + e' = V_O^{\bullet}. \qquad (3)$$

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter с генератором водяного пара Adrop Asteam DV2MK исследованы процессы инкорпорирования газообразных воды, водорода и кислорода в диапазонах температур 300–950 ºC и парциальных давлений воды pH_2O = (< 10^{-2}; 24.3) кПа, водорода pH_2 = 4.1 кПа и кислорода pO_2 = (< 10^{-2}; 101.3) кПа для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0; 0.04; 0.09), Рис. 2.

Установлено, что с повышением уровня акцепторной примеси кажущийся уровень насыщения протонами оксида увеличивается, Рис. 2 (а). Обнаружено практически полное соответствие между уровнем акцепторной примеси и степенью гидратации

оксида $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\alpha}$, Рис. 2 (б), в соответствии с уравнением реакции гидратации (1).

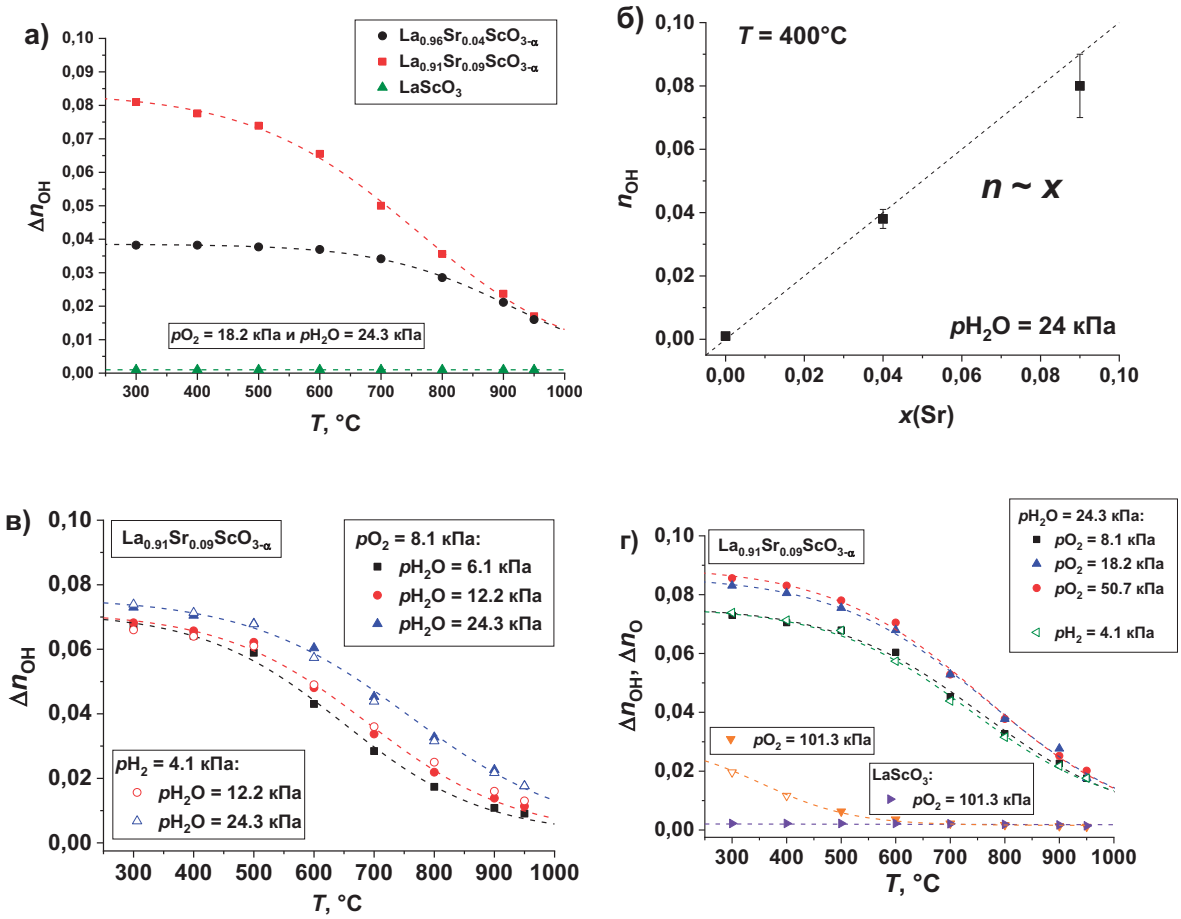


Рисунок 2. Температурные зависимости кажущегося уровня насыщения протонами: (а) для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ (x = 0; 0.04; 0.09); (б) зависимость кажущегося уровня насыщения протонами от уровня допирования стронцием для оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ (x = 0; 0.04; 0.09); для оксида $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\alpha}$ при (в) pO_2 = 8.1 кПа и pH_2O = (6.1; 12.2; 24.3) кПа и (г) при pH_2O = (< 10^{-2}; 24.3) кПа и pO_2 = (< 10^{-2}; 8.1; 18.2; 50.7; 101.3) кПа

В случае повышения парциального давления паров воды, при постоянном парциальном давлении кислорода (или водорода) в газовой фазе, кажущийся уровень насыщения протонами в области средних температур также увеличивается, рис. 2 (б), при этом значения энтальпий и энтропий реакции гидратации практически не изменяются. Увеличение кажущегося уровня насыщения протонами образца происходит и при повышении парциального давления кислорода при постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе, рис. 2 (в). В работе показано, что данный процесс вызван хемосорбцией компонентов газовой фазы (кислорода и/или воды) на поверхности оксида.

Благодарности: Грант РНФ № 16-13-00053-П. В работе использовалось оборудование ЦКП «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.

Литература

[1] A. Farlenkov, L. Putilov, M. Ananyev, E. Antonova, V. Eremin, A. Stroeva, E. Sherstobitova, V. Voronin, I. Berger, V. Tsidilkovski, V. Gorelov, “Water uptake, ionic and hole transport in $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\delta}$”, *Solid State Ionics*, vol. 306, pp. 126–136 (2017).

[2] M. Ananyev, A. Farlenkov, E. Kurumchin, “Isotopic exchange between hydrogen from the gas phase and proton-conducting oxides: Theory and experiment”, *Int. J. Hydr. Energy*, vol. 43, pp. 13373–13382 (2018).

Redox behavior and ionic conductivity of Al-doped $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$

E.V. Tsipis [1], **M.V. Patrakeev** [2], **P.V. Anikina** [2], **E.N. Naumovich** [3], **V.V. Kharton** [1]

[1] *Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, 2 Academician Osipyan Str.*
[2] *Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, 620990 Ekaterinburg, Russia*
[3] *Department of High Temperature Electrochemical Processes, Institute of Power Engineering, 02-981 Warsaw, Poland*

e-mail: tsipis@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.64

Mixed ionic-electronic conductors based on $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$ with the Ruddlesden-Popper (RP) type structure are of great interest for various energy-related high-temperature applications, including cathodes of solid oxide fuel cells, anodes of electrolysis cells, and oxygen permeable membranes for gas separation and conversion of light hydrocarbons, owing to substantially high oxygen-ionic conductivity in combination with predominant electronic transport, a relatively good stability and moderate thermal and chemical expansion making them compatible with the other materials of the electrochemical devices.

The layered crystal structure of these phases is built of triple perovskite-like $(Sr,La)FeO_{3-\delta}$ layers and rock-salt (Sr,La)O sheets. These materials tolerate significant oxygen deficiency (δ) charge-compensated by the formation of p-type electronic charge carriers dominating under oxidizing conditions. In the Al-doped solid solutions $Sr_3LaFe_{1-x}Al_xO_{10-\delta}$, the oxygen vacancies ($V_O$), Fe^{4+} and Al^{3+} all exhibit energetic affinity for the equatorial perovskite-like planes of [1,2]. Al^{3+} cations prefer tetrahedral coordination by oxygen in these layers and distort the neighboring polyhedra formed by iron. The atomistic computer simulations [1] demonstrated that, when the V_O and/or Al^{3+} concentrations become significant, coulombic repulsion between the point defects and local lattice distortions result in the displacement of electron holes out of the central perovskite layers.

Single-phase $Sr_3LaFe_{2.7}Al_{0.3}O_{10-\delta}$ and $Sr_3LaFe_{2.4}Al_{0.6}O_{10-\delta}$ powders were synthesized by the glycine-nitrate technique with subsequent regrindings and annealing in air at 1170-1370 K for 25 h. Pressed compacts were sintered into dense ceramics at 1623 K for 10 h. The phase purity was confirmed by the X-ray diffraction analysis. The crystal structure was identified as tetragonal (space group *I4/mmm*).

The oxygen deficiency and total electrical conductivity of mixed-conducting of $Sr_3LaFe_{3-x}Al_xO_{10-\delta}$ with the Ruddlesden-Popper type structure were studied in the oxygen partial pressure range from 10^{-24} to 0.8 atm at 973-1273 K. The incorporation of aluminium lowers not only the oxygen nonstoichiometry variations with temperature and $p(O_2)$ but also the absolute δ values in oxidizing conditions. The $p(O_2)$-T-δ diagrams, experimentally determined by coulometric titration and thermogravimetry, were described using a statistical thermodynamic model taking into account the site-exclusion effects near oxygen vacancies, energetic nonequivalence of different crystallographic sites and essentially itinerant nature of holes with their partial localization near Al^{3+} cations.

The data on conductivity in the intermediate $p(O_2)$ range, where the behavior of defect concentrations is close to the ideal solution model, were used to assess the partial contributions. The temperature dependencies of ionic conductivity are linear for $Sr_3LaFe_{3-x}Al_xO_{10-\delta}$ (x = 0.3-0.6) but exhibit a break at 1123-1173 K in the case of $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$. This break reflects a transition from a regime dominated by oxygen mobility at higher temperatures to a mixed regime with noticeable role of oxygen vacancy formation enthalpy on cooling.

Despite presumable 2D character, the level of ionic transport in these layered phases is comparable to that in perovskite-type ferrites.

Financial support in framework of the State task of the Institute of Solid State Physics RAS is gratefully acknowledged.

References

[1] E.V. Tsipis, E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev, P.V. Anikina, J.C. Waerenborgh, V.V. Kharton "Defect interactions in $Sr_3La(Fe,Al)_3O_{10-\delta}$ by computer simulations and Mössbauer spectroscopy" *Chem. Mater.,* 21, 5072-5078 (2009).

[2] E.V. Tsipis, E.N. Naumovich, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton "Oxygen intercalation in Ruddlesden-Popper type $Sr_3LaFe_3O_{10-\delta}$" *Materials Letters,* 218, 325-328 (2018).

Thermomechanical and transport properties of Sr-doped $La_{1-y}CoO_{3-\delta}$

E.V. Tsipis [1], **I.P. Marozau** [2], **M.V. Patrakeev** [3], **V.V. Kharton** [1]

[1] *Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, 2 Academician Osipyan Str.*
[2] *Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*
[3] *Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, 620990 Ekaterinburg, Russia*

e-mail: tsipis@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.65

Lanthanum-strontium cobaltites with ABO_3 perovskite-type structure, $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$, possess very high levels of the p-type electronic conduction, oxygen ion diffusivity, oxygen surface exchange rates and electrocatalytic activity in the reactions involving oxygen. These properties attract great interest to the cobaltite-based systems for a variety of high- and low-temperature electrochemical applications. Excessively high thermal and chemical expansion, however, may hamper their practical use. Moderate additions of Sr^{2+} in $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ result in increasing hole concentration and delocalization, leading to maximum electronic transport at $x \approx 0.3$-0.4. On further Sr^{2+} doping, the charge compensation mechanism via the oxygen vacancy formation starts to prevail; the partial ionic conductivity increases with strontium content up to $x \approx 0.7$, and then exhibits a decrease due to extensive ordering processes in the oxygen sublattice and phase separation.

Single-phase ceramics of $La_{1-x-y}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x = 0.3, 0.4, 05 and 0.7; y = 0 and 0.05) with >93% density were prepared via the glycine-nitrate synthesis route, calcination at 1073-1273 K, ball-milling, pressing at 180-250 MPa and final sintering in air at 1520-1650 K for 2 h.

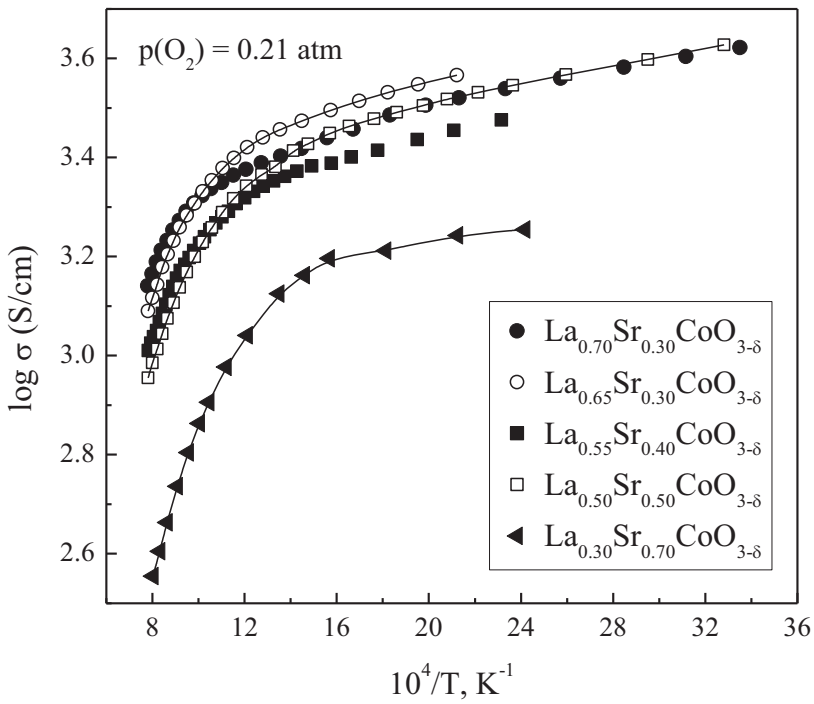


Fig.1. Total electrical conductivity of $La_{1-x-y}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ceramics in air

The total electrical conductivity of $La_{1-x-y}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Fig.1), predominantly p-type electronic, exhibits metallic-like behavior due to progressive oxygen losses from the lattice and decreasing the electron-hole population on heating. Below ~1000 K, $La_{0.65}Sr_{0.30}CoO_{3-\delta}$ possesses the highest level of electronic transport in air. In general, the incorporation of strontium cations and creation of A-site deficiency lower the total electrical conductivity, in agreement with the oxygen nonstoichiometry data. The oxygen ionic transport shows the opposite trend. The oxygen permeation fluxes increase with x and y in $La_{1-x-y}Sr_xCoO_{3-\delta}$, while the activation energies for oxygen permeability decrease (Table 1). The apparent average linear thermal expansion coefficients (TECs, Table 1) in air are quite close for all compositions, varying in the ranges $(16.3\text{-}19.6)\times10^{-6}$ K^{-1} at temperatures lower than 750-950 K and $(27.5\text{-}31.2)\times10^{-6}$ K^{-1} at higher temperatures when the chemical contribution becomes even more significant. The A-site cation deficiency allows slightly suppress the lattice expansion in the lower temperature range, a result of smaller variations in oxygen content on heating.

Table 1

Properties of the $La_{1-x-y}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ceramics in air

Composition (Space group)	Unit cell parameters	Relative density, %	Average linear thermal expansion coefficients		Activation energy for oxygen permeability**	
			T, K	TEC×10^6, K^{-1}	*T*, K	E_a, kJ/mol
$La_{0.70}Sr_{0.30}CoO_{3-\delta}$ (S.G. $R\bar{3}c$)	a=5.4039(2) Å α=60.434(2) °	95	350-950 1070-1370	17.15±0.01 27.55±0.08	1123-1223	153±17
$La_{0.65}Sr_{0.30}CoO_{3-\delta}$ (S.G. $R\bar{3}c$) *	a=5.4094(2) Å α=60.271(2) °	94	350-850 970-1170	16.35±0.02 28.71±0.04	1023-1223	102±10
$La_{0.55}Sr_{0.40}CoO_{3-\delta}$ (S.G. $Pm\bar{3}m$) *	a=3.844(3) Å	99	350-850 970-1170	16.46±0.02 30.89±0.09	1123-1223	101±41
$La_{0.50}Sr_{0.50}CoO_{3-\delta}$ (S.G. $R\bar{3}c$)	a=5.4243(2) Å α=59.871(3) °	93	350-850 970-1370	17.04±0.03 31.17±0.06	1123-1223	94.4±0.2
$La_{0.30}Sr_{0.70}CoO_{3-\delta}$ (S.G. $Pm\bar{3}m$)	a=3.836 Å	93	300-750 750-1100	19.6±0.5 28.8±0.5	1023-1153	77±5

* Contained ≤1% CoO

**data refer to 1.0 mm thick membrane under the oxygen partial pressure gradient of 0.021/0.21 atm

Financial support in framework of the State task of the Institute of Solid State Physics RAS is gratefully acknowledged.

«Холодное» аэрозольное осаждение в вакууме как перспективный метод формирования тонкопленочного твердого электролита твердооксидных топливных элементов

С.И.Бредихин[1,2], Д.А.Агарков[1,2], Е.А.Агаркова[1], И.Н.Бурмистров[1,2], А.М.Черкасов[1], В.Е.Пуха[3], Д.В.Яловенко[1], Н.В.Лысков[3]

[1]ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д.9
[3]ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр.-кт. Академика Семенова, д.1

Aerosol deposition in vacuum as promising technique to form the thin-film solid electrolyte of solid oxide fuel cells

S.I.Bredikhin[1,2], D.A.Agarkov[1,2], E.A.Agarkova[1], I.N.Burmistrov[1,2], A.M.Cherkasov[1], V.E.Pukha[3], D.V.Yalovenko[1], N.V.Lyskov[3]

[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, Institutskiy lane, 9
[3]Institute of Problems of Chemical Physics, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov, 1

e-mail: bredikh@issp.ac.ru
DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.9

Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются наиболее перспективными системами для производства электрической и тепловой энергии. Их КПД достигает 60%, а с учетом использования высокопотенциальной тепловой энергии — до 90%. Эффективность работы ТОТЭ во многом определяется их полным внутренним сопротивлением, состоящим из сопротивления катода, анода, анион-проводящей мембраны и токосъемов, а также суммы контактных сопротивлений. Для создания эффективно работающих ТОТЭ необходимо минимизировать сопротивления электродов через оптимизацию их состава, микроструктуры и толщины. Переход на многослойные структуры позволяет уменьшить сопротивление электродов. Для производства многослойных электродов ТОТЭ планарной конструкции хорошо зарекомендовал себя метод трафаретной печати, позволяющий создавать многослойные планарные структуры с помощью не сложной, дешевой и воспроизводимой технологии. Важной особенностью планарных конструкций является простота в организации газовых потоков, что играет решающую роль в минимизации размеров конструкции, позволяет улучшить эффективность использования топлива и сделать более равномерным распределение температуры и тока, что приводит к уменьшению механических напряжений и улучшает стабильность батарей ТОТЭ.

Переход от электролит-поддерживающих планарных конструкций к анод-поддерживающим ТОТЭ позволяет существенно уменьшить полное внутреннее сопротивления твердооксидных топливных элементов за счет снижения толщины анионного проводника со 150 мкм до 10–15 мкм. Следует отметить, что переход на анод-поддерживающие конструкции ТОТЭ во многом сдерживается отсутствием дешевых и технологичных методов нанесения газоплотных тонких слоев анионного

проводника. Методы нанесения, отработанные в микроэлектронной промышленности (например, трафаретная печать, литье на движущуюся ленту и т.д.), не позволяют наносить тонкие (до 10 мкм) и бездефектные газоплотные слои тонкого электролита на основе стабилизированного диоксида циркония. Методы физического и химического нанесения (магнетронное напыление, напыление конденсацией из газовой фазы и т.д.) не являются достаточно производительными и требуют использования дорогостоящего оборудования. «Холодное» аэрозольное осаждение [1] в вакууме является одной из наиболее многообещающих методик для решения этой задачи.

В настоящее время нашим научным коллективом проводятся работы по отработке технологии нанесения тонкопленочного YSZ электролита на планарные анодные подложки методом аэрозольного осаждения. Метод «холодного» аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ) из сверхзвуковой струи аэрозоля твердых частиц был разработан в конце 90-х годов прошлого века в Японии [2], и в его основе лежит процесс «ударной консолидации при комнатной температуре» (room temperature impact consolidation – RTIC) [3]. Для нанесения тонких покрытий методом аэрозольного напыления нами использовалась установка, оснащенная высокопроизводительной откачной группой на базе вакуумного двухроторного агрегата АВД 150/25 со скоростью откачки 150 л/с в рабочем диапазоне давлений (50–600 Па). Покрытия осаждались в вакуумной камере объемом 0.3 м^3, в которой с помощью сопла Лаваля аксиальной симметрии формировалась сверхзвуковая струя аэрозоля твердых частиц. Во время осаждения покрытия в камере поддерживалось давление порядка 200 Па. При взаимодействии ускоренных частиц с поверхностью подложки на ней формировалось твердое компактное покрытие. В качестве газа-носителя использовался азот. Генерация газопорошковой смеси производилась в аэрозольной камере с вихревыми потоками газа-носителя при избыточном давлении 0.05 МПа. Аэрозольная камера устанавливалась на виброплатформу с круговыми вибрациями (шейкер Vibramax 100, Heidolph, Германия). Во всех экспериментах устанавливалась скорость круговой вибрации ~600 об/мин, которая была оптимальной для встряхивания порошка и образования аэрозоля. Угол наклона аэрозольной струи по отношению к анодной подложке в вакуумной камере был оптимизирован.

Нанесение тонкопленочного покрытия производилось на подложки несущего анода, изготовленные в ИФТТ РАН методом прессования, а также на коммерчески доступные двухслойные (токосъемный и функциональный слой) анодные подложки производства SOFCMan (Китай).

Тонкопленочный электролит на основе стабилизированного диоксида циркония был нанесен методом холодного аэрозольного осаждения в вакууме с использованием сопла специальной формы. На рисунке 1 приводятся изображения поперечного сечения анодной подложки с тонким газоплотным слоем анионного проводника. Видно, что после нанесения покрытия из порошка YSZ и его последующего спекания при температуре 1350°C в течение 4 часов на поверхности анодной подложки удается сформировать тонкий газоплотный слой анионного проводника толщиной около

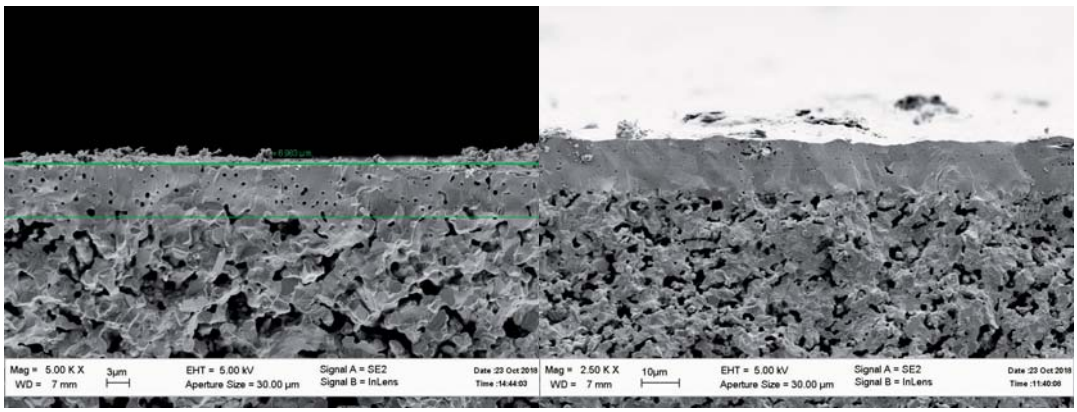


Рисунок 1. Поперечное сечение анодной подложки с тонким газоплотным слоем анионного проводника до (слева) и после спекания (справа)

10 мкм. Следует отметить, что в спеченном слое анионного проводника YSZ отсутствуют открытые поры и газоплотный слой YSZ хорошо спечен с Ni-YSZ анодной подложкой.

Многослойный катодный электрод наносился при помощи метода трафаретной печати, состав и микроструктура слоев была оптимизирована в предыдущих работах [4-6]. Модельные диски ТОТЭ диаметром около 20 мм были исследованы при помощи специализированного газо-температурного стенда, позволяющего измерять вольт-амперные характеристики и импедансные спектры для различных составов топливной газовой смеси, рабочих температур и токовых нагрузок. Структура полного внутреннего сопротивления электрохимических ячеек была исследована при помощи метода импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-1998.2019.2 "In-situ исследование токообразующих реакций в электродах твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с тонкопленочным электролитом методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)". Исследовательские методики были разработаны и созданы при поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

[1] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos, “An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamental and New Trends in Materials Applications“, *J. Ceram. Sci. Tech.*, vol.06, N03, 147-182 (2015).

[2] Akedo J., “Room temperature impact consolidation (RTIC) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices”, *Journal of Thermal Spray Technology.* T. 17, №. 2, p. 181 (2008).

[3] Akedo J., Lebedev M. “Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate (Pb (Zr_{52}/Ti_{48}) O_3) thick films deposited by aerosol deposition method”, *Japanese journal of applied physics*, T. 38, №. 9S, C. 5397 (1999).

[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, 873-879 (2017).

[5] 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, 669-677 (2016).

[6] Ilya Burmistrov, Dmitrii Agarkov, Sergey Bredikhin, Yurii Nepochatov, Olga Tiunova and Olga Zadorozhnaya “Multilayered Electrolyte-Supported SOFC Based on NEVZ-Ceramics Membrane”, *ECS Trans.*, vol.57, I1, 917-923 (2013).

Оптимизация структуры катодного электрода для ТОТЭ, изготовленных методом совместного спекания электродов при повышенных температурах.

Д.В.Яловенко, Е.А.Агаркова, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин

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

Optimization of SOFC cathode electrodes microstructure manufactured by co-sintering technique at elevated temperatures

D.V.Yalovenko, E.A.Agarkova, I.N.Burmistrov, S.I.Bredikhin

Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Osipyan str., 2

e-mail: demon_ii@mail.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.67

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные источники энергии, преобразующие энергию химической связи топлива в электроэнергию и тепловую энергию. К преимуществам ТОТЭ можно отнести высокий коэффициент полезного действия, низкий уровень выбросов, бесшумность по причине отсутствия движущихся частей, а также модульность конструкции энергетических установок, что позволяет на основе однотипных элементов создавать системы произвольной мощности без существенного снижения эффективности. Одним из вариантов реализации ТОТЭ является электролит-поддерживающая конструкция, в которой мембрана твердого электролита имеет наибольшую из компонентов ТОТЭ толщину и несет на себе основные механические нагрузки.

Для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции до половины внутренних потерь составляет омическое сопротивление мембраны твердого электролита, для снижения которого исследователи и разработчики стараются уменьшить толщину несущей мембраны. При этом возникают трудности, вызванные изгибовыми деформациями, возникающими при последовательном высокотемпературном формировании электродов ТОТЭ. Деформации, возникающие при спекании анодного электрода, зачастую приводят к сильному изгибу структуры, препятствующему нанесению катодного электрода. По этой причине общераспространенное направление разработок технологии изготовления планарных ТОТЭ – переход к совместному формированию полной электродной системы в едином цикле высокотемпературной обработки.

В предыдущих работах приводились результаты изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ) ТОТЭ методами раздельного и совместного спекания электродов [1]. Было показано, что метод раздельного спекании электродов не применим при изготовлении МЭБ на несущем электролите толщиной менее 250 мкм. При переходе к совместному спеканию электродов возникают трудности, связанные с выбором температуры оптимальной для одновременного формирования анода и катода, но, возникающие с разных сторон мембраны, механические напряжения при этом компенсируют друг друга. В работе [2] было показано, что температура совместного спекания электродов менее 1200°C не позволяет сформировать устойчивый во времени электрон-проводящий кластер в композиционном Ni-YSZ аноде, что отрицательно сказывается на стабильности электрохимических характеристик МЭБ.

Переход к совместному спеканию электродов при повышенных температурах существенно ограничивает выбор катодных материалов. Благородные металлы неприемлемы с экономической точки зрения. В качестве основы для катодов ТОТЭ широко используются

сложные оксиды со структурой перовскита на основе манганита лантана. Наибольшую стабильность как в процессе приготовлении, так и в рабочих условиях ТОТЭ показывают составы (La,Sr)MnO_3 (LSM). LSM имеет КЛТР в диапазоне (11,6 – 12,4) × 10^{-6} K^{-1}, близкий к КЛТР YSZ ((10,5 – 10,8) × 10^{-6} K^{-1}) и стабилен в контакте с электролитами на основе диоксида циркония вплоть до 1100°C-1200°C Для повышения температуры изготовления МЭБ методом совместного спекания электродов необходим переход к композитам с использованием анион-проводящих проводников на основе стабилизированного оксида церия с детальным изучением поведения таких композитов в качестве катода ТОТЭ при высоких температурах формирования (1200-1400°C).

В данной работе были проведены подробные исследования структуры и электрохимических характеристик катода ТОТЭ, приготовленного при повышенных температурах (>1200°C), в зависимости от состава электродных паст и температуры формирования электрода. В качестве основы для электродных паст использовали порошки $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC, FuelCellMaterials, США), и $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ (LSM) производства ИФТТ РАН. Были исследованы катоды с различным содержанием электрон- и ионпроводящей фаз (40/60, 50/50, 60/40 масс.%.), сформированные при температурах 1200-1400°C. Пористостью электродных слоев управляли добавлением до 20 масс.% различных порообразователей (рисовый крахмал, активированный уголь, электрографит).

Исследования проводились как на образцах ТОТЭ, приготовленных методом совместного спекания электродов, так и на модельных образцах с симметричным катодом. Электрохимические характеристики изготовленных ТОТЭ исследовались при 850°C в различных окислительной (O_2/N_2) и топливной (H_2/N_2) атмосферах. Импедансные спектры модельных образцов с симметричным катодом исследовали в диапазоне температур 600-900°C на воздухе.

На рисунке 1 приводятся, скорректированные на омические потери, годографы импедансных спектров ТОТЭ в зависимости от состава топливной и окислительной атмосфер. Как видно из рисунка, среднечастотная часть годографа импедансного спектра, ассоциируемая с каталитическими процессами на электродах, демонстрирует чувствительность к изменению только парциального давления кислорода в окислительной газовой смеси. Таким образом, для повышения эффективности работы ТОТЭ необходимо улучшать каталитические характеристики катодного электрода.

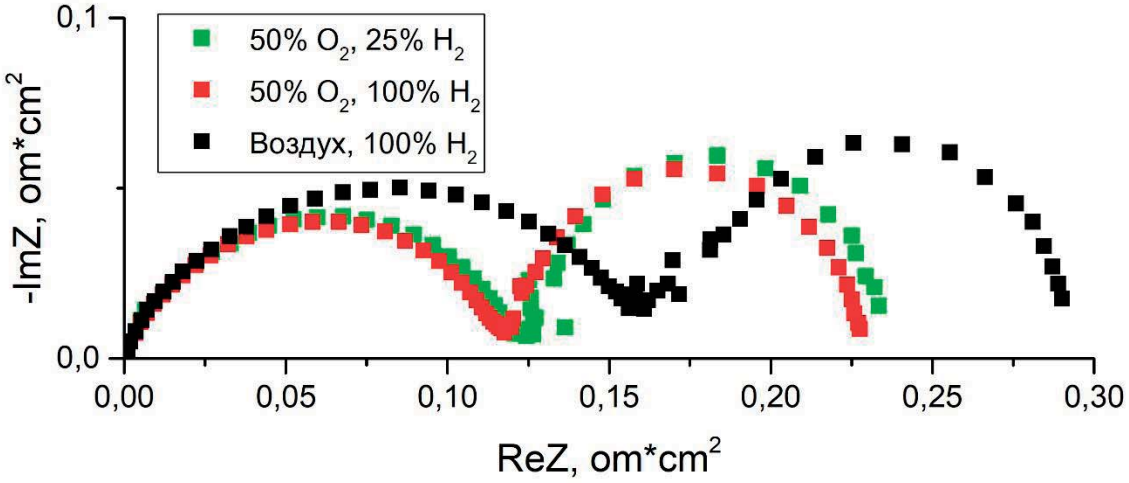


Рисунок 1 – Годографы импедансных секторов ТОТЭ, скорректированные на омические потери, измеренные при: черный – O_2/N_2=21/79, H_2/N_2=100/0; красный – O_2/N_2=50/50, H_2/N_2=100/0; зеленый – O_2/N_2=50/50, H_2/N_2=25/75.

Исследование модельных образцов с симметричными катодами с различным соотношением LSM/GDC, спеченными при температурах 1200-1350°C (рис. 2), показали, что оптимальным, с точки зрения каталитической активности, является композиционный катод состава LSM/GDC=60/40, сформированный при температуре 1250°C. Уменьшение доли электронного проводника приводит к снижению каталитической активности, а рост температуры формирования – к появлению и дельнейшему увеличению вклада дополнительного процесса в частотном диапазоне 3Гц-300Гц, связанного со взаимодействием материалов композиционного катода.

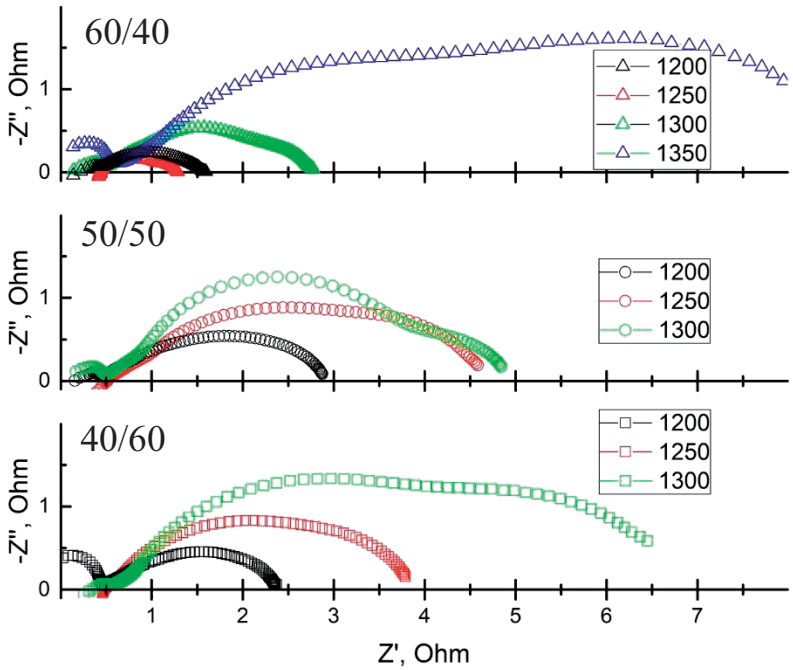


Рисунок 2 – Годографы импедансных спектров модельных образцов с симметричными катодами с соотношением LSM/GDC=60/40 (сверху), 50/50 (по центру) и 40/60 (снизу), спеченными при температурах 1200°C (черные), 1250°C (красные), 1300°C (зеленые) и 1350°C (синие точки).

На основе результатов испытания электрохимических характеристик ТОТЭ и модельных образцов с симметричными катодами выявлены зависимости внутреннего сопротивления композиционных катодов, для ТОТЭ, изготовленных методом совместного спекания электродов при повышенных температурах. Определены оптимальное соотношение порообразователя, электрон- и ионопроводящей фаз в электродной пасте, а также температура формирования полной электродной системы, позволяющая изготовить ТОТЭ со стабильно высокими характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ИФТТ РАН.

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,* Vol. 57, Iss. 1, 917-923 (2013).

[2] И. Н. Бурмистров, Д. А. Агарков, Ф. М. Цыбров, С. И. Бредихин, “Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов”, *Электрохимия*, том 52, № 7, с. 749–758 (2016).

Протонпроводящие полимерные электролиты на основе поливинилового спирта и ароматических сульфокислот

А.В. Писарева, Р.В. Писарев, Ю.А.Добровольский

Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Семенова, д. 1

Protonconducting polymer electrolytes based on polyvinylalcohol and aromatic sulfonic acids

A.V. Pisareva, R.V. Pisarev, Yu.A. Dobrovolsky

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Acad. Semenov av., 1

e-mail: anyuta@icp.ac.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.98

Обзор литературы по кристаллическим протонпроводящим твердым электролитам показывает, что наибольшее количество работ посвящено синтезу и исследованию протонного транспорта в неорганических соединениях, в то время как среди органических объектов наиболее исследуемыми являются полимерные протонообменные мембраны, содержащие в своем составе SO_3H-группы. Количество индивидуальных органических соединений, обладающих эффективным протонным переносом, исследованных в последнее время крайне ограничено. Большой интерес к исследованию протонпроводящих электролитов как полимерных, так и кристаллических вызван возможностью их практического применения в твердотельных электрохимических устройствах различного назначения (топливные элементы, сенсоры, ионисторы) [1]. Топливные элементы на основе полимерных электролитов являются одним из наиболее привлекательных мощностных устройств для широкой области применения: от транспорта до портативных устройств благодаря своему стабильному действию при относительно низких температурах, высокоэнергетическому выходу и простоте.

Ранее в работах нашей лаборатории было показано, что органические карбоновые и сульфоновые кислоты в определенных условиях являются перспективными протонпроводящими электролитами. При введении сульфокислот в полимерные матрицы проводимость может достигать 10^{-3}–10^{-2} См·см$^{-1}$, что делает их перспективными с точки зрения практического использования.

В настоящей работе найдена и изучена зависимость параметров протонного переноса от влажности и температуры окружающей среды для индивидуальных ароматических сульфокислот: *п*-толуол-, мезитилен-, *м*-крезол-, 2,4,5-триметил-, амино-, каликс[n]аренсульфокислот и сульфобензойной кислоты [2–8], а также полимерных смесей этих кислот с поливиниловым спиртом.

Показано, что проводимость исходных сульфокислот достигает значений 10^{-5}–10^{-2} См·см$^{-1}$ при влажности 20–90 отн. %. Для каждой кислоты характерен собственный интервал, в котором кислота сохраняется в виде гидрата определенного состава в твердом состоянии, при увеличении степени гидратации есть область, где соединения расплываются, «плавятся» в собственной кристаллизационной воде, при этом количество адсорбированной воды на сульфогруппу возрастает.

Для исследования проводимости в области «плавления» кислот и до 95 % необходимо ввести эти соединения в полимерную матрицу. Нами был выбран

поливиниловый спирт, который является гибким, прозрачным, водорастворимым и прочным полимером с низкой ценой (по сравнению с другими). Его практическое применение обусловлено легкостью получения и формования в пленки и физико-химическими свойствами. Изучено влияние добавок различных сульфокислот в поливиниловый спирт транспортные свойства полученных полимерных систем. Показано, что при высокой влажности 95 отн. %, протонная проводимость смесей достигает 10^{-3}–10^{-2} См·см$^{-1}$ при 298 К.

Благодарность.

Работа выполнена по теме Государственного задания 0089-2019-0007 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

[1] Yu.A. Dobrovolsky, E.V. Volkov, A.V. Pisareva, Yu.A. Fedotov, D.Yu. Likhachev, A.L. Rusanov, “Proton-Exchange Membranes for Hydrogen-Air Fuel Cells.”, *Russ. J. Gen. Chem.*, vol.77, N 4, pp. 766-777 (2007). DOI: 10.1134/S1070363207040378

[2] A.V. Pisareva, G.V. Shilov, A.I. Karelin, Yu.A. Dobrovolsky, “The Structure and properties of phenol-2,4-disulfonic acid dehydrate.”, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, vol.82, N3, pp.355-363 (2008). DOI: 10.1134/S0036024408030060

[3] A.V. Pisareva, G.V. Shilov, A.I. Karelin, R.V. Pisarev, Yu.A. Dobrovolsky, “Mesitylenesulfonic acid dihydrate: structure and proton conductivity.”, *Russ. Chem. Bull.*, vol.57, N2, pp.364-373 (2008). DOI: 10.1007/s11172-008-0056-1

[4] A.V. Pisareva, R.V. Pisarev, Yu.A. Dobrovolsky, “Effect of the Air Humidity on the Proton Conductivity of Some Aminobenzenesulfonic Acids.“, *Russ. J. Electrochem.*, vol.45, N6, pp.693-696 (2009). DOI: 10.1134/S1023193509060111

[5] A.V. Pisareva, G.V. Shilov, A.I. Karelin, Yu.A. Dobrovolsky, R.V. Pisarev, “2-Hydroxy-4-methylbenzenesulfonic Acid Dihydrate: Crystal Structure, Vibrational Spectra, Proton Conductivity, and Thermal Stability.“, *Russ. J. Phys. Chem. A.*, vol.84, N3, pp.444-459 (2010). DOI: 10.1134/S0036024410030180

[6] A.V. Pisareva, R.V. Pisarev, A.I. Karelin, L.V. Shmygleva, I.S. Antipin, A.I. Konovalov, S.E. Solovieva, Yu.A. Dobrovolsky, S.M. Aldoshin, “Proton conductivity of calix[*n*]aren-*para*-sulfonic acids (*n* = 4, 8).“, *Russ. Chem. Bull.*, vol.61, N10, pp.1892-1899 (2012). DOI: 10.1007/s11172-012-0263-7

[7] A.V. Pisareva, R.V. Pisarev, A.I. Karelin, Yu.A. Dobrovol'skii, “Proton conductivity of benzoic and 2-sulfobenzoic acids.“, *Russ. J. Electrochem.*, vol.49, N8, pp.749-800 (2013). DOI: 10.1134/S102319351308017X

[8] A.V. Pisareva, G.V. Shilov, A.I. Karelin, R.V. Pisarev, I.A. Shilova, Yu.A. Dobrovolsky, S.M. Aldoshin, “Synthesis, structure and proton conductivity of 2,4,5-trimethylbenzenesulfonic acid dehydrate.“, *New J. Chem.*, vol.42, pp.7428-7438 (2018). DOI: 10.1039/c7nj05068b

Оборудование Bio-Logic для электрохимических исследований и тестирования источников тока

Д.В.Шачиков[1], А.В.Мороз[1]

[1]*ЧТУП «ИлПа Тех», 220089, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Уманская, д. 54*

Bio-Logic equipment for electrochemical research and battery testing

D.V.Shachikov[1], A.V.Moroz[1]

[1]*"IlPa Tech", Belarus, Minsk, Umanskaya 54*

e-mail:shachikov@ilpa-tech.ru

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.99

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 приборы. 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 150 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.

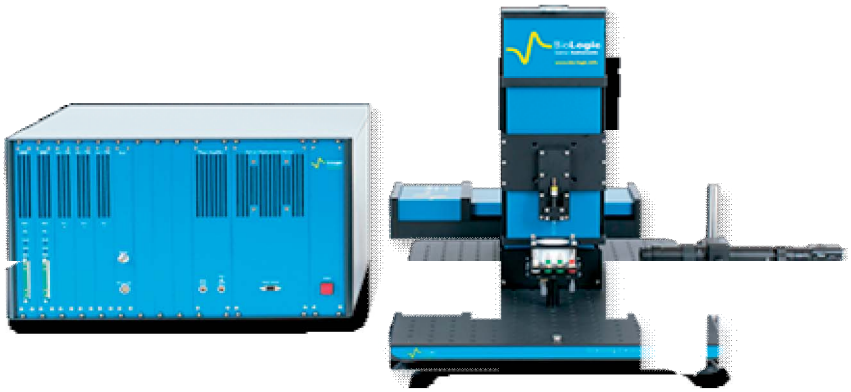
SP-50 является экономичным потенциостатом / гальваностатом, предназначенным для применения в общей электрохимии и исследовании коррозии. Отличный вариант при ограниченном бюджете.SP- 50 - прибором с фиксированной конфигурацией в простом, компактном корпусе без возможности расширения функциональности. Он предназначен для использования в новых исследованиях в области электрохимии и является идеальным инструментом для подготовки и обучения. Он обеспечивает хорошие эксплуатационные параметры за невысокую цену.

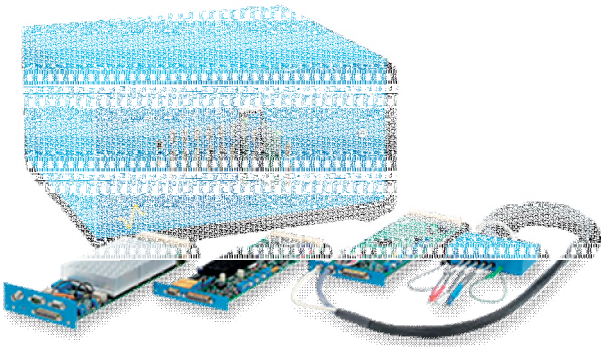
SP- 300 - современный модульный потенциостат / гальваностат / FRA (анализатор частотного отклика) исследовательского класса с отличными техническими характеристиками. Прибор имеет два слота. Первый используется как потенциостат. Второй остается свободным с возможностью добавления дополнительной плата потенциостата(стандартная или EIS) для получения конфигурации бипотенциостата. Кроме того, он представляет собой мультисистему в которой две канальные платы могут использоваться независимо друг от друга двумя разными пользователями, например, при помощи удаленного доступа по локальной сети. Возможность выбора внутреннего усилителя тока в зависимости (1, 2, 4, 10 А) с последующим подключением во второй слот.

VMP3 является многоканальным потенциостатом исследовательского класса. Благодаря модульной конструкции корпуса, прибор может содержать до 16 независимых каналов потенциостата. VMP3 может быть оснащен дополнительными

возможностями, включая измерение больших и малых токов, IES.Каждая плата потенциостата, установленная в VMP3, может быть подключена к внешнему каналу усилителя тока, что делает его идеальным для исследования батарей. VMP3 является не только многоканальной системой, но и мультипользовательской системой. Благодаря возможности подключения к локальной сети Ethernet, к прибору одновременно могут быть подключены и производить измерения до 16 пользователей.

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.





FTIR spectroelectrochemistry – details of equipment and applications

Dr. Alexandr N. Lapshin

Bruker Ltd, Moscow, Russia

e-mail: Alexander.lapshin@bruker.com

DOI: 10.26201/ISSP.2019/FC.22

Modern technological developments in the field of mobility, traffic and energy are driven by the research in the field of batteries, fuel cells and energy storage. A deep understanding of the processes occurring during electrochemical reactions allows for the constant improvement of existing techniques and the control of reaction pathways [1]. The combination of the experimental techniques electrochemistry and FTIR spectroscopy provides the possibility to study electrolytes and electrode surfaces directly during the application of an electric potential. Classical transmission cells for spectroelectrochemistry are often limited to the use of metal mesh electrodes. Alternatively, the utilization of a reflection unit offers a way to conduct reflection measurements directly on an electrode surface and to investigate electrolyte solutions with ATR (attenuated total reflection) experiments. The VERTEX and INVENIO FTIR spectrometers in combination with a reflection accessory and an electrochemical cell are a powerful tool for this coupled experimental technique [2]. In particular under vacuum measurement conditions residual spectral disturbances are avoided which might be caused by residual moisture absorption of room air. The set-up enables scientists to conduct *in situ* studies of their samples with a changing applied potential [3].

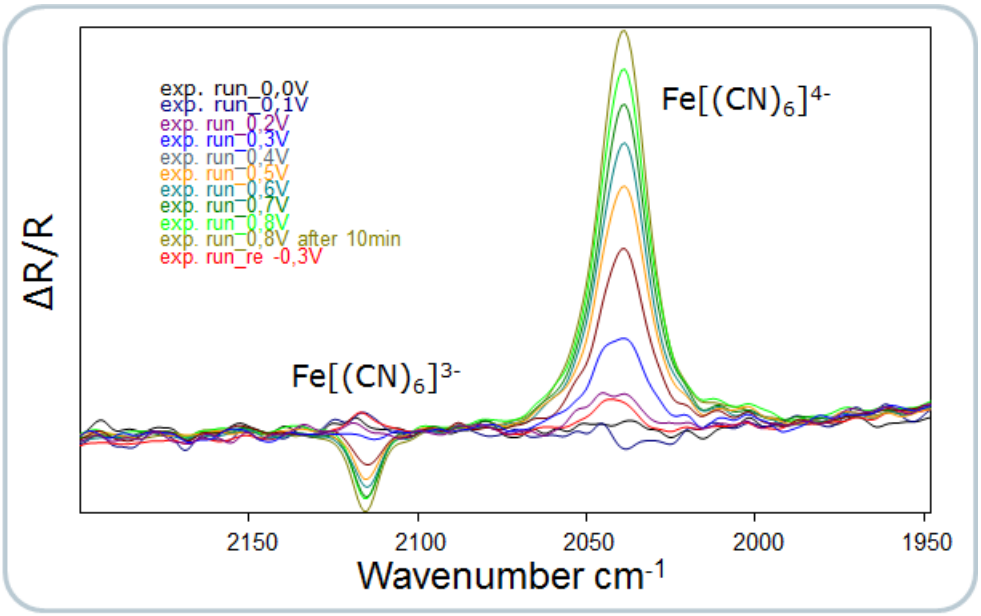


Fig. 1. Application example: Spectra of the oxidation of ferrocyanide.

Литература

[1] R.V. Noorden, “A better battery”, Nature, vol. 507, pp. 26–28 (2014).
[2] Bruker Optics Application Note 125 (2015).
[3] A. Kellenberger, E. Dmitrieva and Lothar Dunsch, “Structure dependence of charged states in "linear" polyaniline as studied by in situ ATR-FTIR spectroelectrochemistry”, J. Phys. Chem. B, vol. 116, pp. 4377−4385 (2012).