

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)»

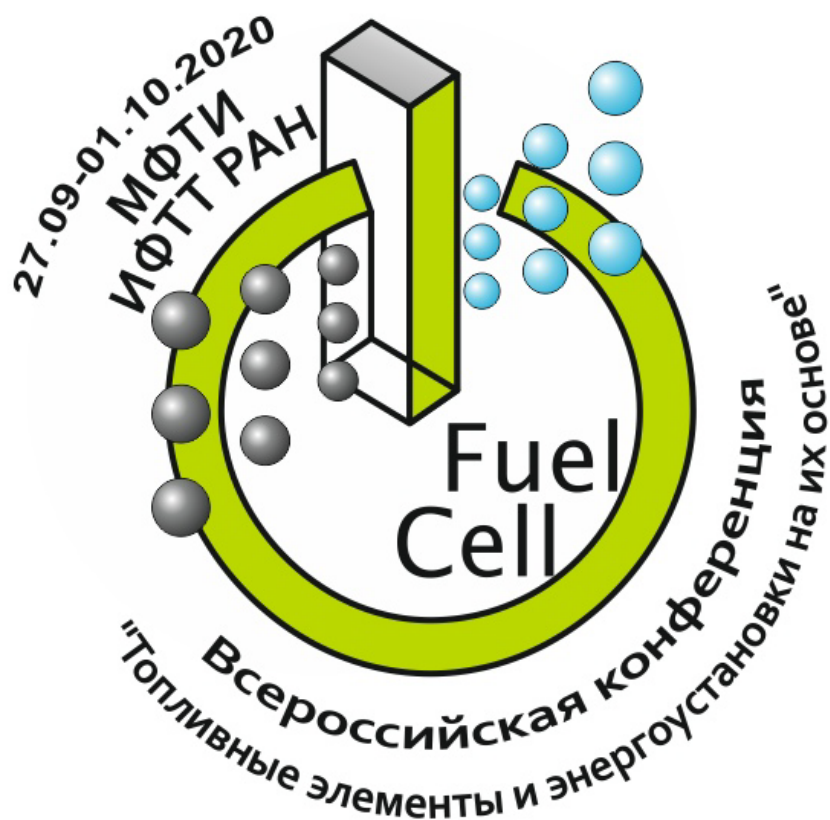
Российский научный фонд

СЕДЬМАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ
УЧАСТИЕМ

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

THE SEVENTH ALL-RUSSIAN CONFERENCE
“FUEL CELLS AND POWER PLANTS BASED ON THEM”

Сборник трудов



СЕДЬМАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

**«ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

THE SEVENTH ALL-RUSSIAN CONFERENCE
«FUEL CELLS AND POWER PLANTS BASED ON THEM»

при поддержке



генеральный информационный спонсор



ОГЛАВЛЕНИЕ

Сетевой накопитель электроэнергии на базе водородного топливного элемента и аккумуляторных батарей. <i>М.С. Бочарников, Ю.Б. Яненко, Д.С. Рутковский, А.А. Иванов</i>	6
Твердооксидные топливные элементы анод-поддерживающей конструкции. <i>С.И. Бредихин, М.Н. Левин</i>	9
Создание и открытие в период председательства Российской Федерации в Арктическом совете в 2021–2023 годах Международной арктической станции «Снежинка». <i>Ю.В. Васильев</i>	12
Процесс восстановления бромата в кислых водных растворах и его использование в проточных батареях. <i>М.А. Воротынцев, Д.В. Конев, А.Д. Модестов, А.Е. Антипов, Ю.В. Толмачев</i>	15
Платиносодержащие электрокатализаторы для ТПТЭ и электролизеров: совершенствовать или заменять? <i>В.Е. Гутерман</i>	18
Формирование слоев топливных элементов с применением аддитивных бесконтактных методов. <i>В.В. Иванов</i>	21
Фотокатализ на полупроводниках для генерации высокочистого водорода. <i>Е.А. Козлова</i>	24
Электрохимический генератор малой мощности. <i>Д.Г. Кондратьев, В.И. Матренин, А.В. Потанин, К.Г. Большаков</i>	25
Структура и транспортные характеристики монокристаллических и керамических твердых электролитов $ZrO_2-Y_2O_3$. <i>Е.Е. Ломонова, Д.А. Агарков, Т.В. Волкова, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, М.Н. Маякова, П.А. Рябочкина, Е.И. Чернов</i>	27
Сравнение удельных характеристик микротрубчатых твердооксидных топливных элементов различного диаметра. <i>А.П. Немудрый, В.П. Сивцев, И.В. Ковалев, В.А. Белоцерковский, М.П. Попов, Н.В. Лысков, Е.А. Левченко, И.А. Гвоздков, В.В. Синицын, А.В. Сивак</i>	30
Разработка энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с высокими удельными характеристиками. <i>С.И. Нефедкин, А.В. Иваненко, В.И. Павлов, С.В. Панов, С.В. Шубенков, М.А. Климова, А.В. Рябухин</i>	32
Применение энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в системе жизнеобеспечения опорных пунктов для Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ). <i>И.Л. Озерных, Д.А. Агарков, Н.А. Ерина, Д.А. Корев, А.В. Самойлов</i>	35
Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами. <i>М.В. Патракеев, Е.Н. Наумович, С.С. Никитин, А.А. Марков, О.В. Меркулов, И.А. Леонидов</i>	38
Высокотемпературный ТЭ на полибензимидазольной протонпроводящей мембране. Фундаментальные проблемы. <i>И.И. Пономарев, К.М. Скупов</i>	41
Водородная энергетика – возможные пути развития в условиях России. <i>О.С. Попель, А.Б. Тарасенко</i>	42
Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода. <i>П.В. Снытников</i>	46
Твердооксидный топливный элемент с тонкопленочным электролитом из оксида церия, допированного гадолинием. <i>А.А. Соловьев, А.В. Шипилова, И.В. Ионов, Е.А. Смолянский, С.В. Работкин, В.А. Семенов</i>	49
Металлогидридные материалы и устройства для водородного аккумулирования электроэнергии. <i>Б.П. Тарасов</i>	52
Технологические схемы и энергетическая эффективность энергоустановок на основе ТОТЭ. <i>Л.Н. Хробостов, А.В. Зюнева</i>	55
Транспортные свойства мембранных материалов для альтернативной энергетики. <i>А.Б. Ярославцев</i>	58

Применение высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для изучения электрохимических процессов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и функциональных характеристик их компонентов. <i>Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, Г.М.Кораблева, Е.Е.Ломонова, А.А.Максимов, А.А.Соловьев, И.И.Тартаковский, В.В.Хартон, С.И.Бредихин</i>	60
Несущие двухслойные анодные подложки для планарных ТОТЭ: технология производства и электрохимические характеристики топливных элементов. <i>Е.А.Агаркова, И.Н.Бурмистров, О.Ю.Задорожная, А.В.Шипилова, А.А.Соловьев, Ю.К.Непочатов, С.И.Бредихин</i>	63
Каталитические превращения диметоксиметана в водородсодержащий газ для питания топливных элементов <i>С.Д.Бадмаев, В.А.Собянин</i>	65
Интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса для металлгидридных источников тока. <i>А.А.Володин, П.В.Фурсиков, А.А.Арбузов, В.Н.Фокин, Э.Э.Фокина, В.А.Яртысь, М.В.Лотоцкий, Б.П.Тарасов</i>	67
Формирование тонких электролитных пленок анод-поддерживающих твердооксидных топливных элементов методом «Холодного» аэрозольного осаждение. <i>И.С.Ерилин, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, В.Е.Пуша, Д.В.Яловенко, Н.В.Лысков, С.И.Бредихин</i>	70
Диоксид циркония, легированный оксидом скандия, как электролит для ТОТЭ. <i>А.О.Жигачев, В.В.Родаев</i>	73
Особенности технологии изготовления пластин поддерживающего анода размерами 100x100x0,42 мм для ТОТЭ. <i>О.Ю.Задорожная, Ю.К.Непочатов, О.В.Тиунова, Т.А.Хабас, Е.А.Агаркова, С.И.Бредихин</i>	75
Транспортные свойства флюоритоподобных твердых растворов на основе $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ в условиях функционирования ТОТЭ. <i>А.И.Иванов, В.В.Хартон, С.И.Бредихин</i>	77
Оптимизация толщины Pt-пленки напыленного электрода на основе ELAT LT 1400 W для ТЭ с ТПЭ. <i>Н.А.Иванова, Д.Д.Спасов, А.А.Засыпкина, Б.Л.Шапир, Е.А.Серегина, Е.В.Кукуева и О.К.Алексеева</i>	79
Исследование структурных изменений в монокристаллических твердых электролитах на основе ZrO_2 методом КР-спектроскопии. <i>Г.М.Кораблева, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, Е.Е.Ломонова, Н.Ю.Табачкова, И.И.Тартаковский, С.И.Бредихин</i>	82
Прорывные инновации зеленой энергетики на ТОТЭ. <i>А.С. Липилин, В.А.Липилина, С.Н.Красильников</i>	85
Технологические особенности адаптации катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных ТОТЭ. <i>Н.В.Лысков, М.З.Галин, Л.С.Леонова, Г.Н.Мазо</i>	88
Оптимизация катодного контактного состава на основе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ для применения в батареях ТОТЭ. <i>Д.В.Матвеев, А.И.Иванов, Ю.С.Федотов, В.В.Хартон, Е.А.Агаркова, С.И.Бредихин</i>	90
Исследование активности гибридных электрокатализаторов в РВК. <i>Р.М.Менишарапов, Д.Д.Спасов, С.В.Акелькина, Г.Р.Киселев и В.Н.Фатеев</i>	92
Physical and chemical basis of low-temperature technology of obtaining catalytic and functional materials based on non-ferrous (Ni, Co) and refractory (W, Re, Ru) metals alkoxides. <i>I.A.Mikheev, E.S.Kulikova, O.V.Chernyshova, D.V.Iordan, N.S.Pitelin</i>	95
Исследование свойств композитных катодов на основе $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ (x=0.2-0.4). <i>А.В.Никонов, Н.Б.Павздерин, В.Р.Хрустов, И.В.Семенова, К.А.Кутербеков, К.Ж.Бекмырза, О.И.Гырдасова</i>	96
Получение плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ методом магнетронного распыления. <i>Н.Б.Павздерин, А.А.Соловьев, А.В.Никонов, А.В.Шипилова, С.В.Работкин, В.А.Семенов, А.С.Гренадеров, К.В.Оскомов</i>	99
Высокотемпературные пружины сжатия для батарей твердооксидных топливных элементов. <i>О.В.Пикалов, Д.А.Агарков, А.А.Мазилкин, С.А.Мазуров, Д.В.Матвеев, Ю.С.Федотов, В.В.Хартон, О.П.Шаболдо, С.И.Бредихин</i>	102
Получение метано-водородных смесей из природного газа. <i>Д.И. Потемкин, С.И.Усков, А.М.Горлова, П.В. Снытников, А.С.Брайко, З.А.Федорова, В.А.Кириллов, А.А.Пименов, В.А.Собянин</i>	105

Технологии компании AVL в области водорода и топливных элементов для Российского рынка. <i>Ю.Рехбергер, А.Ю.Гришин</i>	107
Внутренний реформинг в электролит-поддерживающих твердооксидных топливных элементов. <i>А.В.Самойлов, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин</i>	108
Получение твёрдых электролитов планарного типа в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с помощью микроплоттерной печати. <i>Т.Л.Симоненко, Н.П.Симоненко, Ф.Ю.Горобцов, И.С.Власов, В.Р.Соловей, А.В.Шелаев, Е.П.Симоненко, О.В.Глумов, Н.А.Мельникова, М.Г.Козодаев, А.М.Маркеев, А.А.Лизунова, И.А.Волков, В.Г.Севастьянов, Н.Т.Кузнецов</i>	110
Прогнозирование производительности и долговечности топливных элементов PEM с использованием физических моделей. <i>Р.Таиль, К.Финк, А.А.Скрипник</i>	112
Использование свалочного газа в топливных элементах – проблемы примесей в топливе и методы очистки. <i>А.Б.Тарасенко, Ю.А.Борисов, С.В.Киселева, А.А.Федотов</i>	113
Контроль качества токовых коллекторов при опытном мелкосерийном производстве. <i>Ю.С.Федотов, И.А.Карпова, А.У.Шарафутдинов, С.И.Бредихин</i>	116
Hydriding behavior of composites based on Mg-Ni and Mg-Al alloys. <i>P.V.Fursikov, A.M.Sleptsova, A.A.Arbuzov, S.A.Mozhzhuhin, V.N.Fokin, E.E.Fokina, M.V.Lototsky, B.P.Tarasov</i>	117
Ionic conductivity and thermal expansion of anion-deficient $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ perovskite. <i>E.V.Tsipis, V.V.Kharton, V.A.Kolotygin, M.Avdeev, B.J.Kennedy</i>	119
Метод выборочного экспресс-контроля электрохимических характеристик образцов ТОТЭ. <i>Д.В.Яловенко, С.В.Кузнецов, Н.Ф.Вершинин, А.И.Иванов, Ю.С.Федотов, Д.В.Матвеев, И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин</i>	122
Формирование аэрозольной печатью электролита и защитного слоя малых толщин для изготовления твердооксидных топливных элементов. <i>П.В.Арсенов, В.В.Иванов, А.А.Ефимов, М.Н.Уразов, А.А.Лизунова, И.А.Волков</i>	125
Формирование многослойных структур на несущей основе из анодного оксида алюминия для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. <i>Е.О.Гордеева, И.В.Росляков, Н.В.Лысков, М.З.Галин, В.Е.Пуха, К.С.Напольский</i>	128
Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с многослойным электролитом, полученным методом «Холодного» аэрозольного осаждения. <i>И.С.Ерилин, Д.А.Агарков, И.Н.Бурмистров, В.Е.Пуха, Д.В.Яловенко, Н.В.Лысков, С.И.Бредихин</i>	130
Pt-activated GDL for high durability PEMFC-electrodes. <i>A.A.Zasyrkina, N.A.Ivanova, R.G.Chumakov, D.D.Spasov, B.L.Shapir and O.K.Alexeeva</i>	133
Магнетронное распыление как метод модификации углеродных носителей электрокатализаторов. <i>Е.С.Кудинова, Н.А.Иванова, В.В.Тишкин, Е.В.Кукуева, А.И.Михалев, Б.Л.Шапир и О.К.Алексеева</i>	136
Азотирование углеродных носителей методом магнетронно-ионного распыления. <i>М.В. Козлова, И.В. Пушкарева, Б.Л. Шапир, О.К. Алексеева, Д.А. Симкин, А.С. Пушкарев</i>	139
Исследование $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ как потенциального анодного материала твердооксидного топливного элемента. <i>Клементьева Н.Е., Кириллова Н.И., Телегин С.В., Сулейманов Е.В.</i>	141
Синтез и электропроводность $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$ замещенного сурьмой и оловом. <i>А.В.Климова, З.А.Михайловская, Е.С.Буянова</i>	143
Модификация электродного материала ТОТЭ на основе молибдата празеодима. <i>А.И.Котова, Н.В.Лысков, Г.Н.Мазо</i>	145
Стеклогерметики для ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом. <i>Д.А.Крайнова, Н.С.Саетова, А.С.Фарленков, А.В.Ходимчук, И.Г.Полякова, А.В.Кузьмин</i>	148
6кВт преобразователь для согласования батареи ТОТЭ с энергосистемой электротранспортного средства. <i>Н.Ф.Вершинин, Д.А.Агарков, С.В.Кузнецов, С.И.Бредихин</i>	150
Платиновые катализаторы в реакции электроокисления метанола. <i>В.С.Меньщиков, С.В.Беленов, И.Н.Новомлинский</i>	152
Влияние массовой доли платины на электрохимические параметры Pt/C катализаторов. <i>К.О.Паперж, А.А.Алексеев</i>	155

Изучение влияния добавки порообразователя в функциональные слои микротрубчатых твердооксидных топливных элементов. <i>М.П.Попов, А.С.Багизиев, В.А.Белоцерковский, Н.В.Лысков, Е.А.Левченко, И.А.Гвоздков, В.В.Синицын, А.В.Сивак, А.П.Немудрый</i>	158
Структурированный катализатор полного окисления анодных газов. <i>В.Н.Рогожников, П.В.Снытников, Д.И.Потемкин, А.П.Глотов</i>	160
Гидролитическое разложение боргидрида магния и его координационных соединений как способ получения водорода. <i>М.В.Соловьев, О.В.Кравченко, М.В.Цветков</i>	162
Исследование электрохимического кислородного насоса с твердым полимерным электролитом. <i>М.А.Соловьев, И.В.Пушкарева, А.С.Пушкарев, С.А.Григорьев, С.И. Бутрим, Д.А.Симкин, С.В.Островский, В.Н.Фатеев</i>	164
Интерметаллиды $(La, Ce)Ni_5$ – материалы для водородного аккумулирования энергии. <i>В.Б.Сон, С.А.Можжухин, П.А.Коник, Ю.Я.Шимкус</i>	167
Initial and modify membranes and MEAs based on them study under subzero temperature operation <i>D.D.Spasov, N.A.Ivanova, R.M.Mensharapov, E.A.Seregina and S.V.Ostrovskii</i>	171
Ni-catalysts sputtered by magnetron for the microporous electrode layer synthesis for PEMFC, <i>V.V.Tishkin, E.S.Kudinova, D.D.Spasov, E.A.Vorobyeva, A.A.Shemukhin and O.K.Alexeeva</i>	175
Антикоррозионное полимерное покрытие на основе растительных материалов для биполярных пластин топливных элементов. <i>Н.А.Фаддеев, В.А.Клушин, Н.В.Смирнова</i>	178
Модель восстановления керметного $Ni:8YSZ$ анода ТОТЭ в атмосфере $H_2:N_2:H_2O$. <i>А.У.Шарафутдинов, И.Н.Бурмистров, Г.М.Кораблёва, А.А.Гамова, Д.А.Азгаров, С.И.Бредихин</i>	179

Сетевой накопитель электроэнергии на базе водородного топливного элемента и аккумуляторных батарей

М.С. Бочарников, Ю.Б. Яненко, Д.С. Рутковский, А.А. Иванов

АО «Специальное конструкторско-технологическое бюро по электрохимии с опытным заводом», 129226, Москва, ул. Сельскохозяйственная, 12

Network storage of electric energy based on a hydrogen fuel cell and batteries

M.S.Bocharnikov, Yr.B.Yanenko, D.S.Rutkovskyy, A.A.Ivanov

Joint Stock Company «Special Design Engineering Bureau in Electrochemistry with Experimental Factory», 129226, Moscow, Selskohozyastvennaya st., 12

e-mail: bocharnikov@intelhim.ru

Внимание к накопителям электроэнергии значительно возросло в последнее время в связи с быстрым развитием возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и активизацией работ по созданию интеллектуальных электроэнергетических систем, в которых эти устройства играют роль одного из ключевых элементов. Накопители электроэнергии выполняют целый ряд важных функций, таких как: выравнивание графиков нагрузки в сети; демпфирование кратковременных колебаний активной и реактивной мощности и частоты; снятие или существенное сокращение нерегулярных колебаний в межсистемных линиях электропередачи для повышения ее пропускной способности; обеспечение бесперебойного питания собственных нужд подстанций и особо ответственных потребителей; обеспечение стабильной и устойчивой работы децентрализованных и нетрадиционных источников, работающих как автономно, так и в составе ЕНЭС [1].

Большой интерес представляют гибридные накопители энергии на основе водородных топливных элементов (ВТЭ) и аккумуляторных батарей (АКБ). Это позволяет повысить эффективность накопителя, снизить его стоимость, а также повысить удельные характеристики за счёт оптимального сочетания преимуществ обоих источников энергии: высокой удельной энергоёмкости ВТЭ и высокой удельную мощности АКБ.

В рамках пилотного проекта в АО «СКТБЭ» совместно с партнёрами был разработан и изготовлен сетевой накопитель энергии (СНЭ) на базе ВТЭ и АКБ суммарной электрической мощностью 100 кВт и суммарной энергетической емкостью 500 кВт*ч.

Конструктивно СНЭ выполнен в специальном блочно-модульном 20-футовом контейнере (Рис 1).

Внутри контейнер разделен на два отсека. В первом отсеке располагается:

- электрохимический генератор на основе низкотемпературных топливных элементов (10 кВт);
- твердополимерный генератор водорода (до 4 м³/ч) с системой водоподготовки и осушки;
- бустерный компрессор;
- рекомбинаторы водорода – печи дожигания;
- приборы аварийного газового контроля.

Во втором отсеке:

- батарея на базе литий-ионных аккумуляторов (90 кВт);
- инверторная подсистема преобразователей;
- зарядное устройство;
- система автоматического управления, включающая дистанционное управление и мониторинг накопителя с программным обеспечением станции и удаленного диспетчера;
- коммутирующая и пускозащитная арматура.

Снаружи контейнера установлена наполнительная с баллонами высокого давления до 400 атм суммарной емкостью по водороду 416 м³.



Рисунок 1. Сетевой накопитель энергии

Основная функция сетевого накопителя в АО «СКТБЭ» обеспечение бесперебойного питания специального оборудования на период проведения стендовых испытаний. Накопитель имеет три режима работы:

1) сетевой режим – питание потребителей осуществляется от внешней сети, через инверторную подсистему преобразователей, при этом АКБ заряжена, а водородные баллоны полностью заполнены.

2) автономный режим – напряжение внешней сети отсутствует, питание потребителей осуществляется через инверторную подсистему преобразователей от АКБ, при этом при снижении уровня заряда АКБ до 70%, включается ВТЭ для её подзарядки.

3) режим накопления энергии - питание потребителей осуществляется от внешней сети, через инверторную подсистему преобразователей, при этом происходит зарядка АКБ, а также работает генератор водорода и компрессор для заполнения водородом баллонов высокого давления.

Схема СНЭ показана на рис.2

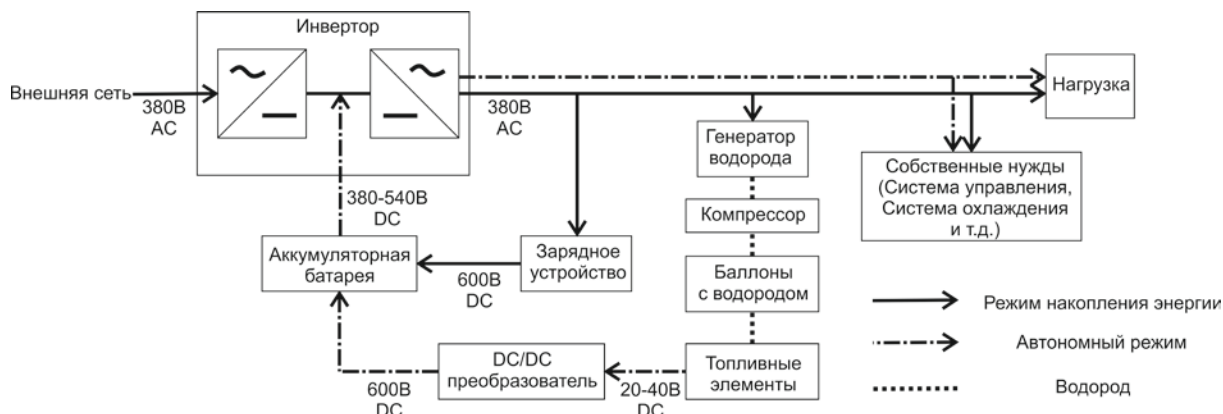


Рисунок 2. Схема сетевого накопителя энергии.

На рисунке 3 представлен 24 часовой график потребления электрической мощности в период проведения стендовых испытаний. Основными потребителями являются специальное оборудование ($P_{\text{нагрузки}}$), вспомогательное оборудование сетевого накопителя ($P_{\text{сн}}$), генератор водорода ($P_{\text{гв}}$) и зарядное устройство ($P_{\text{зу}}$). На рисунке 4 изображен график распределения мощности между генерирующими установками АКБ ($P_{\text{акб}}$) и ВТЭ ($P_{\text{втэ}}$), на котором видно, что с 6 по 17 ч, в период отсутствия основного электроснабжения, для покрытия нагрузки и обеспечения бесперебойной работы оборудования использовались мощности АКБ и ВТЭ.

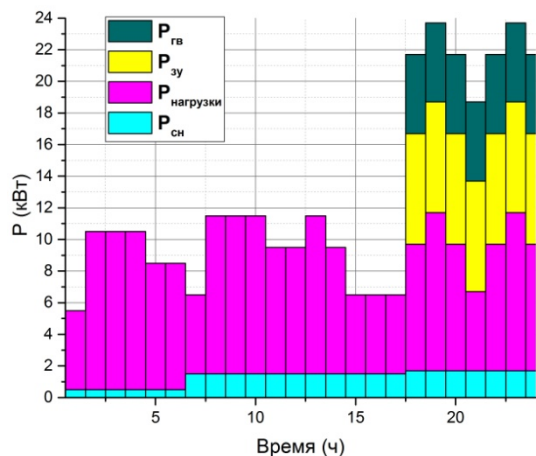


Рисунок 3. Потребление электрической мощности

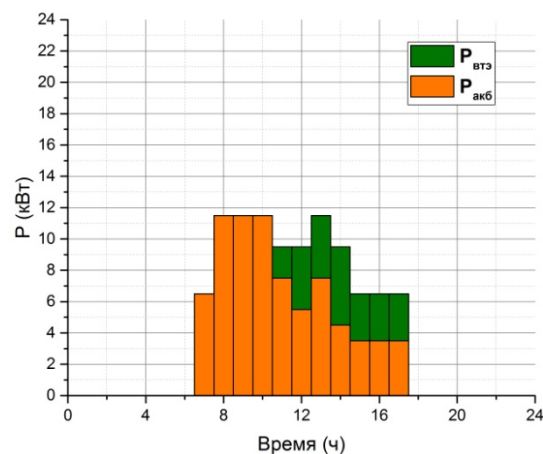


Рисунок 4. Распределение мощности между генерирующими установками АКБ и ВТЭ

Помимо выполнения основных функций, на базе сетевого накопителя энергии может быть создана универсальная зарядная (заправочная) станция для обеспечения заправки мобильных потребителей водорода высокого давления и зарядки мобильных электропотребителей.

По результатам проведения испытаний подтверждены технические характеристики гибридного накопителя энергии на основе топливного элемента и аккумуляторных батарей, определены оптимальные режимы работы. Установлено, что совместное использование АКБ и ВТЭ позволяет построить более гибкую и эффективную систему накопления энергии.

Литература

- [1] Бердников Р.Н. и др., «Гибридный накопитель электроэнергии для ЕНЭС на базе аккумуляторов и суперконденсаторов», *Энергия единой сети*, №.2, С.7, (2013).

Твердооксидные топливные элементы анод-поддерживающей конструкции

С.И. Бредихин¹, М.Н. Левин²

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

²*ООО "ИНЭСИС", 115035, г. Москва, Овчинниковская наб., д. 20, стр. 2*

Anode-supported solid oxide fuel cells

S.I. Bredikhin¹ and M.N. Levin²

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

²*"INESIS", LLC, 115035, Moscow, Ovchinnikovskaya nab.20, building 2, Russia*

e-mail: bredikh@issp.ac.ru

В докладе представлены результаты, полученные в рамках выполнения Соглашения №05.608.21.02.79 (номер в электронном бюджете 075-15-2019-1714) о предоставлении гранта в форме субсидии с Минобрнауки России и договора о софинансировании с ЗАО «Инновационный центр «Бирюч» по теме: «Разработка батарей твердооксидных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции для высокоэффективного генератора водородной энергетики», уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются экологически чистыми источниками энергии, продуктами реакции являются вода и углекислый газ в случае использования в качестве топлива углеводородов. Разработка и внедрение энергоустановок (ЭУ) на ТОТЭ особенно актуальны в Российской Федерации не только в силу большой территории без доступа к Единой энергетической системе, но и поскольку они позволяют обеспечивать удаленные объекты не только электроэнергией, но и высокопотенциальным теплом.

С целью повышения удельной мощности и понижения рабочей температуры батарей ТОТЭ в настоящее время происходит переход от электролит-поддерживающих конструкций к анод-поддерживающим конструкциям ТОТЭ. Важной особенностью ТОТЭ планарной геометрии 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. Отдельно стоит отметить, что изготовление элементной базы ТОТЭ планарной геометрии при сборке батарей позволяет создать полностью автоматизированное производство, включая многоступенчатый контроль качества.

Переход на батареи анод-поддерживающей конструкции предполагает:

- 1) разработку технологии изготовления анодного электрода – несущего элемента конструкции;
- 2) разработку технологии изготовления тонкопленочного газоплотного твердого электролита толщиной 6-8 мкм на поверхности анодного электрода;
- 3) разработка конструкции батареи ТОТЭ анод-поддерживающей геометрии, обеспечивающей эффективное использование топлива и равномерное распределение температуры.

Единичные твердооксидные топливные элементы представляют собой многослойный керамический пакет, состоящий из слоев различной толщины, микроструктуры и состава. Поддерживающий элемент конструкции несет на себе основные механические нагрузки: он должен выдержать процесс изготовления на нем остальных керамических слоев, которых насчитывается не менее 6-ти, а также процесс сборки батареи ТОТЭ. В связи с этим толщина

несущего анодного электрода должна быть не менее 400 мкм. Поскольку анодный электрод в рабочих условиях имеет пористость порядка 30 %, механическая прочность достигается путем увеличения его толщины (для сравнения, в электролит-поддерживающей конструкции толщины подложки в 150 мкм достаточно для обеспечения механической стабильности всей системы). В настоящей работе процесс изготовления двухслойных анодных подложек осуществлялся на линии KEKO Equipment (Словения) в АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск (Рисунок 1).



Рисунок 1. Фотография линии для литья на движущуюся ленту (KEKO Equipment) в АО «НЭВЗ-Керамикс»

На рисунке 2 представлено изображение поперечного сечения двухслойных анодных подложек размером 100×100 мм общей толщиной 400 мкм и толщиной функционального слоя 21 мкм.

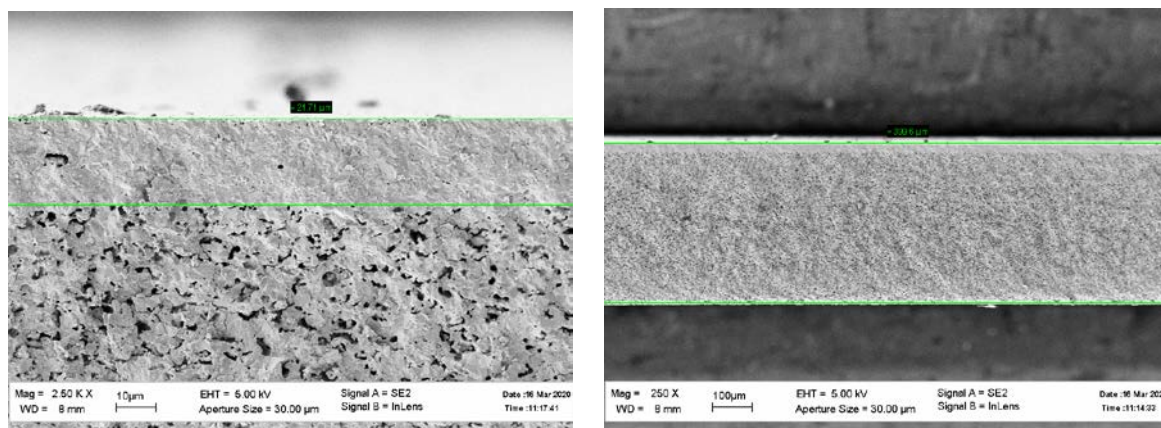


Рисунок 2. СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойных анодных подложек общей толщиной 400 мкм и толщиной функционального слоя 21 мкм.

При выполнении проекта разработаны и использованы следующие технологии для изготовления тонкого газоплотного электролита на пористой несущей двухслойной анодной подложке:

- метод реактивного дуального магнетронного распыления для формирования тонкопленочного (толщиной менее 10 мкм) 8YSZ электролита с барьерным слоем GDC на несущих анодах NiO/YSZ большой площади (100×100 мм) [1];
- формирования тонкого электролита YSZ на подложке поддерживающего анода методом «холодного» аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ) из сверхзвуковой струи аэрозоля твердых частиц [2];

- формирования тонкого электролита YSZ на подложке поддерживающего анода методом чернильной печати.

В качестве иллюстрации на рисунке 3 представлено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения ТОТЭ, изготовленного на двухслойной анодной подложке, с тонким газоплотным электролитом, нанесенным методом «холодного» аэрозольного осаждения и композиционным катодом. На рисунке 4 приводятся вольтамперные и мощностные характеристики такого ТОТЭ.

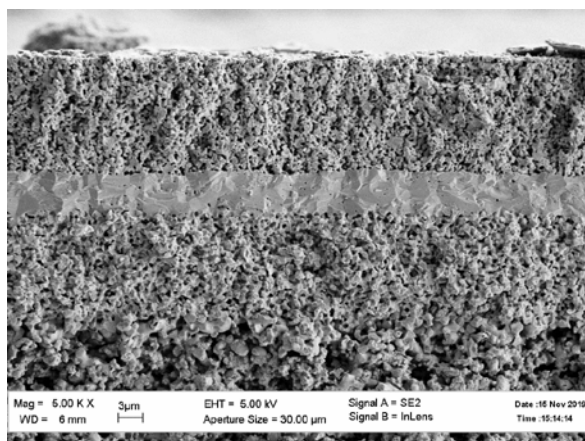


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения ТОТЭ с тонкопленочным электролитом и защитным GDC подслоем, изготовленными методом холодного аэрозольного осаждения в вакууме, и композиционным катодом

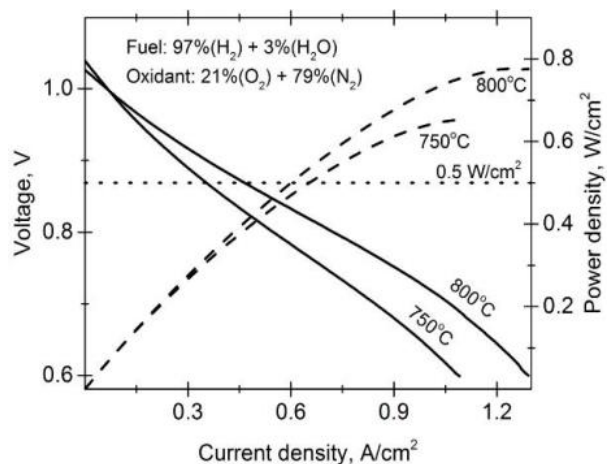


Рисунок 4. Вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ с тонкопленочным электролитом и защитным подслоем GDC, изготовленными методом холодного аэрозольного осаждения в вакууме, и LSC катодом

В ходе выполнения проекта проведено моделирование и разработана конструкция батареи ТОТЭ анод-поддерживающей геометрии (рисунок 5), разработана ЭКД и изготовлена малоразмерная батарея (из трех ТОТЭ размером 100x100 мм) анод-поддерживающей конструкции.

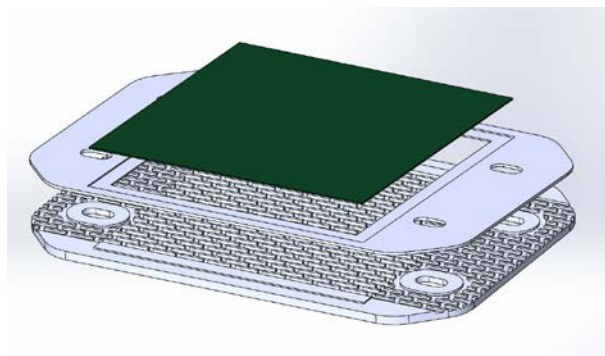


Рисунок 5. Схематическое изображение батареи ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции.

Литература

- [1] A.A. Solovyev, I.V. Ionov, A.V. Shipilova, V.A. Semenov, E.A. Smolyanskiy “Magnerton deposition of anode functional layer for solid oxide fuel cells”, *Chemical Problems*, 2(17), 252-266 (2019).
- [2] I.S. Erilin, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov, M.N. Levin, S.I. Bredikhin “Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells”, *Materials Letters*, 266, 127439 (2020).

**Создание и открытие в период председательствования
Российской Федерации в Арктическом совете в 2021–2023 годах
Международной арктической станции «Снежинка»**

Ю.В. Васильев

МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

Development and opening of Snowflake International Arctic Station in the period of Russian Federation chairmanship in Arctic Council in 2021–2023

Yu.V. Vasiliev

Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Institutskiy lane, 9

e-mail: vasiliev_george@mail.ru

Председательствование России в Арктическом совете в 2021-2023 гг. требует лидерства в новых арктических проектах. Проект создания Международной арктической станции (МАС) «Снежинка» (далее – Станция) инициирован Российской Федерацией в конце 2019 года, и единогласно поддержан всеми арктическими странами 8 июня 2020 года на сессии Рабочей группы по устойчивому развитию (SDWG) Арктического совета.

Норвегия первой из арктических стран присоединилась к реализации проекта, с остальными 6 странами идет проработка их участия на уровне рабочих групп. Германия первая из 13 стран-наблюдателей Арктического совета присоединилась к реализации проекта, с остальными странами-наблюдателями идут рабочие консультации по их участию в проекте. Открытие Станции – начало 2023 г., последующее развитие проекта на принципах самоокупаемости до 2035 г. и далее.



Рисунок 1. Внешний вид МАС «Снежинка»

МАС «Снежинка» – первый подобного класса в мире круглогодичный и полностью автономный комплекс, создаваемый на базе водородной энергетики и возобновляемых источников энергии (ветер/солнце), без дизельного топлива. Название проекта в Арктическом совете – «Arctic Hydrogen Energy Applications and Demonstrations» (AHEAD).

Россия с партнерами продемонстрирует на практике всему миру самые чистые в мире технологии энергетики, которые уже становятся базой нового технологического уклада 30-40-х годов 21-го века. Этот подход не только кратно снижает риски загрязнения окружающей среды в результате техногенных аварий, но и объемы выбросов парниковых газов в атмосферу.

Станция станет живым драйвером развития и применения технологий будущего – научно-исследовательской международной инфраструктурой для ученых и инженеров в следующих технологических направлениях:

- энергетика, тепло- и водоснабжение, утилизация стоков и мусора;
- телекоммуникации и системы «умный дом/поселение»;
- медицина и технологии «живых систем»;
- гибридный транспорт на базе водородных топливных элементов;
- роботизированные автономные устройства;
- новые материалы и строительные технологии;
- автономные платформы для наблюдения за окружающим миром и исследований изменения климата;
- аппаратно-программные комплексы предупреждения и ликвидации ЧС;
- экспертные системы поддержки принятия решений в экстремальных условиях на базе технологий искусственного интеллекта;
- аэро- и гидропоника, технологические решения продовольственной безопасности в условиях Арктики;
- и другие природосберегающие прорывные технологии.



Рисунок 2. Внешний вид МАС «Снежинка»

Модульность комплекса позволяет гибко развивать Станцию по мере необходимости, общая площадь строительства около 4500 квадратных метров, что позволит комфортно разместить не менее 80 гостей для долгосрочного проживания и работы, в том числе для длительных научных российских и международных экспериментов:

- лабораторные модули и мастерские: исследования и разработки, тестирование и демонстрация технологий;

- презентационный модуль: конференции, телемосты, форумы, молодежные образовательные лагеря;
- обзорный модуль: лекции, а также библиотека и обзорная площадка 360°;
- центральный модуль: кухня-столовая, мини-кафе, медицинский кабинет;
- жилые модули с комфортабельными гостиничными номерами, мини-спортзалом и сауной;
- технологические модули: системы автономного жизнеобеспечения, склады и вспомогательные помещения;
- водородные модули: системы электролиза и длительной аккумуляции энергии в водородном цикле.

Проект нацелен на реальную широкую международную кооперацию инженеров и индустрии вокруг экологической повестки. Акцент «Снежинки» не на изучение изменений климата, а на внедрение в жизнь технологий, которые напрямую влияют на уменьшение влияния человека на изменение климата.

Водородная энергетика в сочетании с возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ) (ветер/солнце) – глобальный международный тренд, вокруг которого в мире объединяются крупные промышленные игроки и исследовательские институты, а правительства практически всех мировых держав утвердили национальные «Водородные стратегии», фиксирующие постепенный переход их экономик на чистую энергетику к 2035–2040 годам. В энергостратегии-2035, утвержденной Правительством РФ 09.06.2020, одна из ключевых целей – «вхождение России в число мировых лидеров водородной энергетики по его производству и экспорту».

Открытие Станции можно будет организовать в виде телемоста между группой исследователей из всех арктических стран, работающих в момент открытия на Станции, и участниками Международного арктического форума в Санкт-Петербурге весной 2023 г.

К настоящему времени силами МФТИ совместно с администрацией ЯНАО проработано:

- выполнены работы по архитектурно-инженерному проектированию объекта;
- идут переговоры с международными партнерами об их участии в проекте;
- под руководством губернатора ЯНАО действует рабочая группа проекта с участием ключевых окружных ведомств и МФТИ;
- изготовлен натурный макет проекта (2×3 метра), а также презентационный видеоролик проекта на русском и английском языках;
- подробная информация о проекте на русском и английском языках представлена на сайте arctic-mipt.com.

Проект выполняется при поддержке Министерства науки и высшего образования, Министерства иностранных дел, Министерства по развитию Дальнего Востока и Арктики, Правительства Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО), Фонда развития Дальнего Востока, Госкорпорации «Росатом», Инфрацентра «Энерджинет» НТИ, а также Российского Центра Освоения Арктики.

Процесс восстановления бромата в кислых водных растворах и его использование в проточных батареях

М.А. Воротынцев^{1,2,3}, Д.В. Конев², А.Д. Модестов¹, А.Е. Антипов^{1,3}, Ю.В. Толмачев⁴

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

³*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва*

⁴*Фирма "Фторион", Бостон, Массачусетс, США*

Process of bromate reduction of aqueous acidic media and its application in flow batteries

M.A.Vorotyntsev^{1,2,3}, D.V.Konev², A.D.Modestov¹, A.E.Antipov^{1,3}, Yu.V.Tolmachev⁴

*1Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

*2Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Russia*

3Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

4Ftorion, Inc., Boston, MA 02120, USA

e-mail: mivo2010@yandex.com

В первые десятилетия 21-го века начался постепенный переход энергетики от горючих ископаемых к «альтернативным» источникам энергии, прежде всего генераторам электрического тока за счет энергии солнечных лучей и ветра. Из-за невозможности обеспечить в каждый момент времени баланс между производимой ими мощностью и ее потребностями появилась проблема временного превращения произведенной электроэнергии в другую форму энергии, которая может быть быстро и с высокой эффективностью преобразована обратно в электричество в нужные моменты времени. Важность таких накопителей энергии будет неизбежно возрастать в ближайшие десятилетия.

В настоящее время подавляющая часть излишков произведенной электроэнергии превращается в механическую энергию, прежде всего с помощью гидроаккумуляторов (перекачка воды между двумя резервуарами большого объема, расположенных на разных высотах). Однако ожидается, что в дальнейшем опережающими темпами будут развиваться конкурирующие способы запасаения энергии, прежде всего перезаряжаемые электрохимические источники тока.

К настоящему времени предложено большое число устройств такого рода: многочисленные химические батареи (свинцово-кислотные, никель-кадмиевые и др. батареи), литий-ионные аккумуляторы, а также различные проточные батареи, из которых коммерчески используются системы на основе соединений ванадия. Принципиальным отличием проточных редокс-батарей является разделение разрядно-зарядного блока с электродами и сепаратором от резервуаров, в которых хранятся (как правило, жидкие) реагенты - окислитель и восстановитель.

Такой подход приводит непосредственно к ряду важных достоинств: независимое масштабирование энергоемкости системы (определяемое размером резервуаров) и ее мощности

(зависящей от параметров разрядного устройства), высокий к.п.д. преобразования, использование электродов на основе углеродных материалов без дорогостоящих катализаторов, отсутствие саморазряда при хранении, быстрый запуск, отсутствие пожаро- и взрывоопасности (ввиду использования водных растворов), длительный срок службы и др. В то же время ванадиевые батареи (единственный коммерциализированный тип проточных батарей) обладают низкими плотностями редокс-заряда и удельной энергоемкости (соответственно, на уровне нескольких десятков Ач/л и Втч/л), а также имеют остаточную высокую стоимость сырья для производства электролита. Это обуславливает актуальность исследований новых редокс-активных компонентов электролитов для проточных редокс-батарей.

Несколько лет назад был предложен принципиально новый подход, основанный на использовании в проточной батарее водных растворов многоэлектронных окислителей [1]. К настоящему времени нашей группой было проведено исследование одной из таких систем, основанной на процессе восстановления бромат-аниона BrO_3^- на катоде, который можно комбинировать внутри разрядного устройства с реакциями окисления на аноде, приводящими к генерации протонов, в частности, водородной реакции.

Из-за высокой растворимости броматов в воде (до 9М для раствора LiBrO_3) и 6-электронного процесса их восстановления:

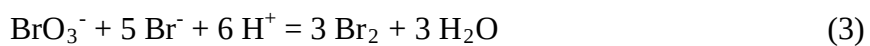


удельная емкость (плотность редокс-заряда) этого раствора достигает 800-900 Ач/кг и 1400–1600 Ач/л (при температурах от 25° до 60°) [2]. ЭДС ячейки $\text{H}_2/\text{BrO}_3^-$ составляет 1.44 В. При массовой доле водорода в баллоне, равной 5.7%, суммарная удельная энергоемкость системы составляет 750–800 Втч/кг [2], причем она лимитируется прежде всего параметрами водородной подсистемы, т.е. существенно увеличится при повышении массовой доли водорода в баллоне.

Эти привлекательные черты данной системы сочетаются с принципиальной проблемой: бромат-анион является практически инертным электрохимически на всех изученных электродах, включая наиболее каталитически активные, т.е. реакция (1) практически не протекает. В работе [1] было высказано предположение, что восстановление BrO_3^- может проводить по механизму редокс-медиаторного катализа (EC') на основе редокс-пары Br_2/Br^- , т.е. комбинации восстановления молекулярного брома на электроде:



которое проходит достаточно быстро даже на не модифицированном углеродном электроде, и реакции конпропорционирования:



которая проходит необратимо в кислых водных растворах.

Так как скорость реакций, проходящих по механизму EC' пропорциональна концентрации каталитического компонента, Br_2 , в объеме раствора, для достижения высоких мощностей на основе броматной реакции требовалось бы добавлять в броматный резервуар достаточно большое количество брома Br_2 , который является не только высокотоксичным, но и крайне коррозионно-активным агентом. Однако наш теоретический анализ, выполненный сначала для вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [3–5], показал, что протекание броматного процесса посредством стадий (2) и (3) отвечает принципиально другому механизму

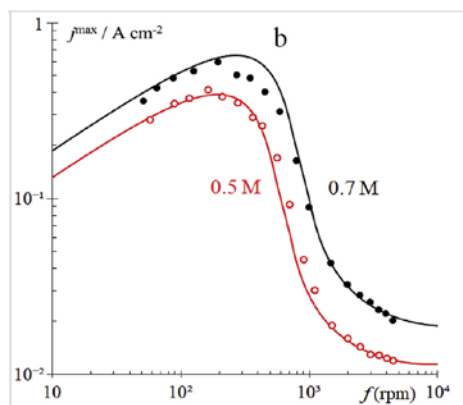


Рисунок 1. Сравнение предсказаний теории с экспериментальными данными для максимального тока при различных скоростях вращения ВДЭ для растворов x M $\text{NaBrO}_3 + 2$ M H_2SO_4 , $x = 0.5$ или 0.7

- редокс-медиаторного **автокатализа** (ЕС"). Эта черта процесса связана с превращением основного реагента, BrO_3^- , в компоненты **каталитической редокс-пары**, Br_2/Br^- , вследствие чего 5 ионов Br^- , вступающих в стадию (3), дают 3 Br_2 , превращающиеся в 6 ионов Br^- на стадии (2). В результате даже ничтожно малое количество Br_2 в начале процесса приводит к экспоненциальному возрастанию его количества у поверхности электрода в ходе реакции.

В результате анализа [5] было установлено, что при оптимальных условиях транспорта (конвекции) скорость процесса лимитируется стадией транспорта **неэлектроактивного компонента**, BrO_3^- , так что при его высокой концентрации ток разряда может достигать огромных значений. Чрезвычайно неожиданным оказался вывод о

том, что оптимальной является **сравнительно слабая конвекция**, тогда как интенсивное перемешивание раствора приводит к **слабым** токам (рис. 1). Последующие эксперименты [6] полностью подтвердили эти выводы теории (рис. 1).

Была разработана и сконструирована серия разрядных устройств для батареи $\text{H}_2/\text{BrO}_3^-$ с проточным каналом или трехмерным проточным электродом из пористого углерода [7, 8]. Испытания таких устройств с рабочими площадями от 0.5 cm^2 до 50 cm^2 и концентрациями бромата на уровне 1–2 M показали достижение плотностей тока до 1.6 A/cm^2 и удельной мощности свыше 1 Вт/см^2 . При достаточно малых толщинах сепаратора и пористого катода удалось достигнуть очень высокого показателя использования редокс-заряда входящего раствора бромата (93%) при удельной мощности 0.74 Вт/см^2 (40°C).

Была предложена теория протекания броматного процесса внутри трехмерного пористого электрода, сквозь поры которого проходит раствор реагента [9]. Установлено, что автокаталитический характер процесса восстановления бромата по стадиям (2) и (3) приводит к сложным зависимостям тока, плотности тока и эффективности превращения реагента от длины канала (заполненного углеродным материалом) и скорости прокачки реагента.

Литература

- [1] Y.V. Tolmachev, A. Pyatkovskiy, V.V. Ryzhov, D.V. Konev, M.A. Vorotyntsev, *J. Solid State Electrochem.*, vol.19, 2711-2722 (2015).
- [2] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, D.V. Konev, *Pure Applied Chemistry*, vol.89, №10, 1429–1448 (2017).
- [3] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, Y.V. Tolmachev, *Electrochim. Acta*, vol.173, 779-795 (2015).
- [4] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, *J. Electroanal. Chem.*, vol.779, 146-155 (2016).
- [5] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, *Electrochim. Acta*, vol.246, 1217-1229 (2017).
- [6] A.D. Modestov, D.V. Konev, A.E. Antipov, M.M. Petrov, R.D. Pichugov, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta*, vol.259, 655-663 (2018).
- [7] A.D. Modestov, D.V. Konev, O.V. Tripachev, A.E. Antipov, Y.V. Tolmachev, M.A. Vorotyntsev, *Energy Technology*, vol.6, 242-245 (2018).
- [8] A.D. Modestov, D.V. Konev, A.E. Antipov, M.A. Vorotyntsev, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, 3075-3088 (2019).
- [9] M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov, *Electrochim. Acta*, vol.323, 134799 (2019).

Платиносодержащие электрокатализаторы для ТПТЭ и электролизеров: совершенствовать или заменять?

В.Е. Гутерман

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

Platinum-containing electrocatalysts for PEM FCs and electrolyzers: improve or replace?

V.E. Guterman

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

e-mail: guter@sfedu.ru

Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной (ТПТЭ) и электролизеры являются важными компонентами бурно развивающейся водородной энергетики. Энергоэффективность и долговечность этих устройств во-многом определяются составом и свойствами пористых каталитических слоев, в которых, собственно, и реализуются токообразующие реакции. В водородо-воздушных и прямых спиртовых ТПТЭ на катоде происходит реакция электровосстановления кислорода (**РВК**), а на аноде – окисления водорода или соответствующего спирта (метанола (**РОМ**), этанола (**РОЭ**)). В электролизерах вода разлагается на водород и кислород (анодная реакция выделения кислорода, **АВК**). С точки зрения оптимального сочетания скорости превращения и устойчивости к деградации наилучшими электрокатализаторами для АВК являются системы на основе оксида иридия, а для остальных реакций – Pt-содержащие электрокатализаторы.

Поиск более активных и стабильных катализаторов непрерывно продолжается. В случае Pt-содержащих катализаторов он сильно стимулируется также и высокой ценой этого металла. Перед исследователями – разработчиками новых каталитически активных материалов стоит задача неординарного выбора: бросить силы на поиск высокоэффективных бесплатиновых катализаторов или же сконцентрировать усилия на снижении содержания драгоценного металла в Pt-содержащих материалах, при одновременном повышении их активности и долговечности. В этой связи интересен прогноз D. Banham и S. Ye - исследователей компании Ballard, одного из мировых лидеров в производстве ТПТЭ [1]. Авторы обзора считают, что разработки в области бесплатиновых катализаторов могут прийти до создания коммерческого продукта для автомобильных приложений в только в весьма отдаленной (практически неопределенной по времени) перспективе. В настоящее время фактически используются нанесенные платиновые катализаторы. На начальной стадии коммерческого использования (и стадии дальнейшего совершенствования) находятся электрокатализаторы на основе сплавов платины с некоторыми d-металлами. Наконец, следующей генерацией катализаторов, которая выйдет на рынок в качестве коммерческого продукта, по мнению D. Banham и S. Ye, будут материалы на основе биметаллических наночастиц со структурой «М-ядро – Pt-оболочка». Отмечу, что проблемой бесплатиновых катализаторов является не только необходимость достижения удельных характеристик, близких к платиносодержащим аналогам, но и создание эффективно функционирующего каталитического слоя в мембранно-электродных блоках (**МЭБ**) ТПТЭ. При этом основные направления поиска и совершенствования Pt-содержащих электрокатализаторов в значительной степени определены научным сообществом: это разработка катализаторов на основе двух- и трехкомпонентных систем; управление архитектурой платиновых и полиметаллических наночастиц; поиск новых носителей, более стабильных чем широко используемые углеродные сажи. Формируются и новые направления поиска, в числе которых, например,

создание катализаторов на основе ультрамалых кластеров платины. Оптимальные направления поиска бесплатиновых катализаторов менее ясны, что с одной стороны приветствует полет мысли, а с другой не позволяет избавиться от некоего хаоса в структурировании подобных исследований и выборе наиболее перспективных направлений. Пожалуй, в настоящее время наиболее интересны работы, связанные с созданием бесплатиновых катализаторов, активными центрами которых являются атомы железа, координированные гетероатомами, встроенными в графеновые слои углеродного носителя.

Говоря об исследовании активности и стабильности различных электрокатализаторов, перспективных для использования в ТПТЭ, невозможно обойти проблемы 1) сопоставления результатов, полученными разными авторами и 2) несоответствия результатов испытаний катализаторов в электрохимической ячейке, в МЭБ топливного элемента и в самом топливном элементе в условиях тестирования, и в условиях реальной эксплуатации. В первом случае существенные различия в электрохимическом поведении одних и тех же катализаторов, установленные разными авторами, в первую очередь связаны с разной чистотой электролитов и различиями в составе/структуре каталитического слоя, нанесенного на электрод [2]. Во втором случае существенно отличаются также и условия функционирования (испытаний) катализаторов. Такая ситуация требует разработки общепринятых методических подходов к выполнению исследований, стандартизации составов и способов нанесения каталитических слоев. Нельзя считать завершенной и отработку таких режимов стресс-тестирования катализаторов в электрохимических ячейках, результаты которых наиболее успешно коррелировали бы с результатами испытания тех же катализаторов в МЭБах.

В лаборатории [«Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики»](#) Южного федерального университета за последние годы выполнен большой объем исследований в области получения новых электрокатализаторов, изучения их поведения преимущественно в РВК и электроокисления относительно простых органических веществ. С точки зрения направлений поиска (типа разработанных и исследуемых катализаторов) приоритет был безоговорочно отдан платиносодержащим материалам, поскольку в среднесрочной перспективе именно такие катализаторы могут найти коммерческое применение и интерес у разработчиков ТПТЭ. В то же время для повышения их активности и долговечности необходимо решить ряд фундаментальных проблем. За пять лет коллективом лаборатории опубликовано по этой тематике около 40 статей в журналах б/д Scopus и Web of Science, получено 5 патентов.

Существенный интерес представляют разработанные нами технологичные методы синтеза, позволяющие управлять размером наночастиц Pt или ее сплавов, формируемых при синтезе. Дело в том, что условия и продолжительность эксплуатации ТПТЭ во-многом определяют оптимальную структуру Pt-содержащих катализаторов. Важно, что в рамках технологий, разработанных совместно с [ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»](#), отсутствуют физико-химические проблемы, препятствующие масштабированию синтеза катализаторов. Позитивное влияние на свойства Pt/C и PtM/C катализаторов может оказывать также допирование углеродного носителя гетероатомами.

Изучение поведения биметаллических PtCu/C катализаторов, показало их высокую активность в РВК, РОМ, РОЭ, а также значительно более высокую стабильность по сравнению с Pt/C как в условиях стресс-тестирования в электрохимической ячейке [3,4], так и при испытаниях в МЭБ водородо-воздушного топливного элемента [5]. Важно, что селективное растворения меди из PtCu наночастиц можно свести к минимуму посредством предварительной обработки PtCu_x/C катализаторов в кислотах. При этом деметаллизированные (de-alloyed) PtCu_{x-y}/C катализаторы, образующиеся в результате такой обработки, по своим характеристикам фактически не уступают исходным материалам (в состоянии «как получено»). Изучена связь активности PtCu_x/C катализаторов с их составом и структурой, во многом определяемой методикой синтеза и условиями обработки (функционирования).

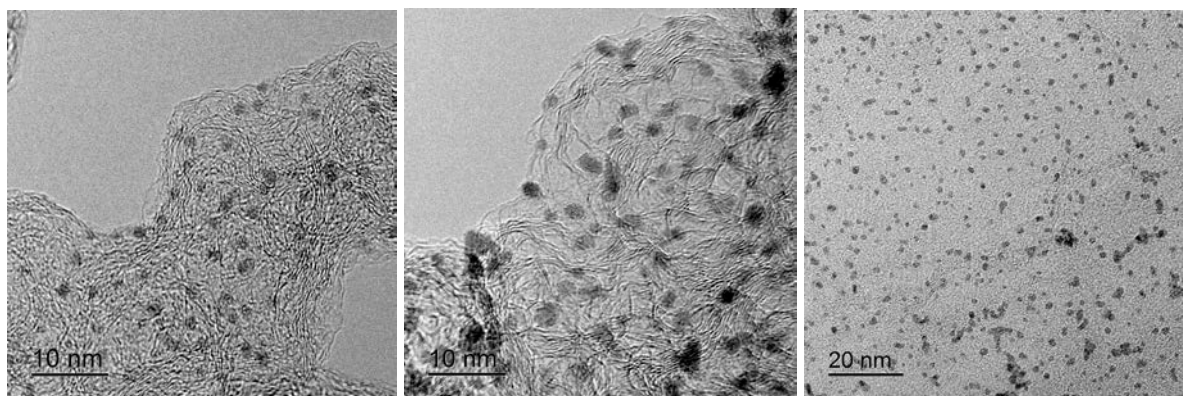


Рисунок 1. ПЭМ фотографии фрагментов поверхности Pt/C электрокатализаторов, полученных нанесением платины на Vulcan XC72 (а) и на допированные азотом углеродные носители (б,в)

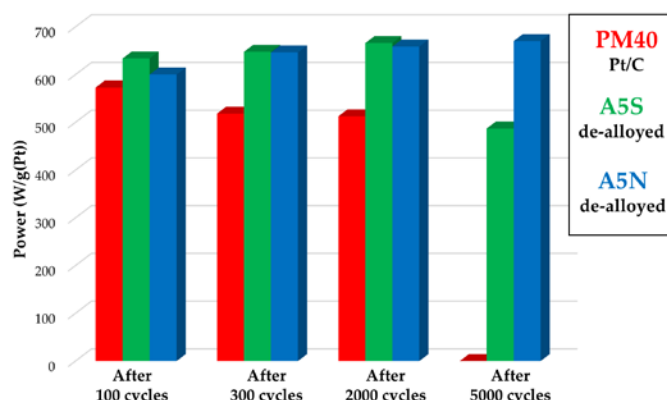


Рисунок 2. Максимальная мощность МЭБов на основе de-alloyed PtCu/C (A5S и A5N) и Pt/C (PM40) катализаторов после 100, 300, 2000 и 5000 циклов стресс-тестирования [5]

Литература

- [1] D. Banham and S. Ye, "Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective", *ACS Energy Lett.*, 2 (3), 629-638 (2017).
- [2] Yang Lv, Huiyuan Liu, Jia Li, Jun Chen, Yujiang Song, "A convenient protocol for the evaluation of commercial Pt/C electrocatalysts toward oxygen reduction reaction", *J. of Electroanal. Chem.*, 870, Article 114172 (2020).
- [3] A. Alekseenko, V. Guterman, S. Belenov, *etc.*, "Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 43(7), 3676-3687 (2018).
- [4] A. Alekseenko, E. Moguchikh, O. Safronenko, V. Guterman, "Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 43(51), 22885-22895 (2018).
- [5] V. Menshchikov, A. Alekseenko, V. Guterman, *etc.*, "Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell", *Nanomaterials*, 10 (4), 742 (2020).

Формирование слоев топливных элементов с применением аддитивных бесконтактных методов

В.В. Иванов

*Московский физико-технический институт, Россия, 141700 Долгопрудный,
Институтский пер., 9*

Formation of fuel cells layers using additive non-contact methods

V.V. Ivanov

*Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, 141700 Dolgoprudny,
Institutskiy per.,9*

e-mail: ivanov.vv@mipt.ru

Среди подходов изготовления топливных элементов (ТЭ), ориентированных на максимальную производительность, значительное внимание уделяется новым методам изготовления, таким как фотолитография, физическое и химическое осаждение из паровой фазы и лазерная обработка, потому что они могут использовать наноразмерное структурирование как средство воздействия на процессы в элементах. Однако эти нанотехнологические методы изготовления характеризуются большими временами изготовления, ограниченностью масштабирования и высокой стоимостью. Методы прямого формирования, включая струйную печать и аэрозольную печать, можно рассматривать как альтернативные методы изготовления ТЭ, позволяющие производить высокоструктурированные электрохимические устройства. Хотя методы прямого формирования ограничены в своих возможностях для изготовления структур в наномасштабе, их гибкость при больших масштабах размеров позволяет разрабатывать новые системы топливных элементов. Струйная и аэрозольная печать могут хорошо подходить для обеспечения производительности и улучшения интеграции, потому что это отдельные процессы, способные структурировать материалы по всему спектру микро-, мезо- и макро масштабу длин.

Струйная печать — это метод цифрового бесконтактного формирования структур, в котором капли чернил доставляются на подложку. Чернила представляют собой раствор красителя или коллоидную дисперсию пигментов, и капли доставляются для формирования рисунка, основные показатели качества которых есть внешний вид и долговечность при эксплуатации и воздействии света. К началу 21-го был осознан потенциал струйной печати функциональными и структурными материалами [1]. В этом случае чернила содержат растворы или дисперсии функциональных или конструкционных материалов. Чернила наносятся капля нахлестом на каплю, а когда несущий растворитель испаряется, капли сливаются с образованием слоев. Затем, слой за слоем создается трехмерное устройство. В течение следующих 10 лет прогнозируется увеличение использования струйной печати для создания функциональных устройств и это может стать частью волны струйного производства [2,3].

Как и струйная печать, аэрозольная струйная печать - это метод цифрового контролируемого осаждения микрокапель в четко определенных местах. Хотя методы осаждения аэрозолей доступны уже давно, возможность контролировать расположение распылителя и привязать рисунок к цифровому сигналу появился недавно и является новым. Ожидается, что аэрозольная струйная печать будет сильным конкурентом струйной печати в изготовление функциональных и конструкционных материалов. Струйная и аэрозольная печать имеют разные механизмы формирования и доставки капель, которые определяют различия в ассортименте печатных материалов и разрешении печатаемых рисунков [4].

Необходимость производства высокоэффективных и недорогих топливных элементов стимулирует исследование альтернативных производственных процессов [5]. В настоящее время традиционные методы получения тонких пленок, такие как осаждение из паровой фазы слишком дороги для производства топливных элементов, с другой стороны традиционные толстопленочные методы, такие как литье пленок и нанесение покрытия распылением, не имеют требуемого контроля толщины и состава слоя [6].

Струйная и аэрозольная печать являются привлекательными альтернативами, поскольку они могут обеспечить рентабельное масштабируемое производство нанесения слоев микронного размера и управление структурой состава материалов внутри этих слоев. Наборы материалов, требуемые конструкции и этапы постпечатной обработки различаются между двумя типами топливных элементов, для которых струйная или аэрозольная струйная печать до сих пор была продемонстрирована: топливные элементы с полимерной электролитной мембраной (ПЭМТЭ) и твердо оксидные топливные элементы (ТОТЭ).

Для ПЭМТЭ, анодные и катодные катализаторы обычно представляют собой углерод поддерживаемую платину. Поскольку стоимость катализатора может составлять около 25% от общей стоимости системы, струйная и аэрозольная печать должны быть сосредоточены на оптимизации использования платины (мощность на единицу масса платинового материала) за счет максимального увеличения размера и качества трехфазной границы (где одновременно присутствуют катализатор, топливо и электролит) [7].

Струйная и аэрозольная печати твердо оксидных топливных элементов сосредоточены на создании геометрии, которая может обеспечить работу при промежуточной температуре (600 C) благодаря уменьшению толщины электролита и повышению качества границы раздела электрод / топливо / электролит [8].

Ранняя демонстрация струйной печати топливных элементов с полимерной электролитной мембраной показали успешное нанесение пленок толщиной 1–3 мкм платинового катализатора на углеродном носителе на мембранах Nafion [5]. Печатная мембранная электролитная сборка с расходом Pt 0,2 мг Pt см⁻² имела максимальную мощность ячейки в пределах 10% от коммерческой сборки мембранного электролита. Сопоставимые возможности печатной и коммерческой мембранной электролитной сборки предполагают, что струйной изготовление может быть простым процессом для улучшения использования Pt. Также послойная струйная печать использовалась для градиентного нанесения катализатора Pt / технического углерода от концентрации от 50 мас.% Pt на мембране Nafion до 10 мас.% Pt на газодиффузионном слое [7]. Градиентный электрод показал улучшенную удельную мощность ПЭМТЭ по сравнению с однородной структурой с эквивалентной массой не распределенной градиентно Pt. Одновременная оптимизация пористости и проводимости в области тройной точки также возможна посредством струйной печати [9].

Для твердооксидных топливных элементов в центре внимания применения струйной и аэрозольной печати является исследование изготовления осаждением и обработкой твердофазного электролита и прилегающих анодного и катодного защитных слоев. В ранних работах струйная печать и последующее спекание продемонстрировало изготовление плотного легированного гадолинием электролита церия (GDC) на несущем катоде и тонкого (6–12 микрон) плотного твердого электролита из стабилизированного диоксида циркония (YSZ) и прилегающего пористого анодного подслоя NiO / YSZ [10,11]. Испытания слоя электролита толщиной 1,2 мкм с катодом LSM / YSZ и анодом NiO / YSZ, показали высокое напряжение разомкнутой цепи 1,15 В и высокую пиковую мощность 1,5 Вт·см⁻².

Параллельно с попытками использовать струйную печать для уменьшения вклада электролита в общее сопротивление ячейки были предприняты попытки использовать струйную и аэрозольную печать для изменения состава и структуры анода твердооксидного топливного элемента и катодных функциональных слоев. Градиентная укладка функциональных слоев может облегчить постпечатную обработку за счет уменьшения термических напряжений, связанных с совместным спеканием слоев электролита и анода, а также повысить про-

изводительность за счет оптимизации смеси ионных и электропроводящих материалов в анодном и катодном функциональных слоях [12].

Струйная и аэрозольная печать имеют большие возможности создавать топливные элементы с высокой экономической эффективностью, что невозможно реализовать с помощью других аддитивных технологий. Однако применения струйной и аэрозольной печати в области создания электрохимических устройств находятся на начальной стадии, и необходимо их развитие, прежде чем этот потенциал будет реализован.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, уникальный идентификатор контракта RFMEFI60819X0279.

Литература

- [1] Calvert, P. «Inkjet Printing for Materials and Devices», *Chem. Mater.*, 13, 3299–3305 (2001).
- [2] Hoath, S.D. ed. «Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets», *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*, Weinheim, Germany (2016).
- [3] Martin, G.D., Hoath, S.D., Hutchings, I.M. «Inkjet printing – the physics of manipulating liquid jets and drops», *J. Phys.: Conf. Ser.*, 105, 012001, (2008).
- [4] Hoey, J.M., Lutfurakhmanov, A., Schulz, D.L., Akhatov, I.S. «A Review on Aerosol-Based Direct-Write and Its Applications for Microelectronics», *J. Nanotechnol.*, 1–22, (2012).
- [5] Towne, S., Viswanathan, V., Holbery, J., Rieke, P. «Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology», *J. Power Sources*, 171, 575–584 (2007).
- [6] Tomov, R.I., Krauz, M., Jewulski, J., Hopkins, S.C., Kluczowski, J.R., Glowacka, D.M., Glowacki, B.A. «Direct ceramic inkjet printing of yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for anode-supported solid oxide fuel cells», *J. Power Sources*, 195, 7160–7167 (2010).
- [7] Taylor, A.D., Kim, E.Y., Humes, V.P., Kizuka, J., Thompson, L.T. «Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells», *J. Power Sources*, 171, 101–106 (2007).
- [8] Tomov, R.I., Fakeeh, A., Krishnan, V.V., Balasubramanian, K., Kumar, V.R., Glowacki, B.A., «Direct Ceramic Inkjet Printing and Infiltration of Functional Coatings For Metal Supported SOFC», *ECS Trans.*, 68, 2491–2501 (2015).
- [9] Shukla, S., Domican, K., Karan, K., Bhattacharjee, S., Secanell, M. «Analysis of low platinum loading thin polymer electrolyte fuel cell electrodes prepared by inkjet printing», *Electrochim. Acta*, 156, 289–300 (2015).
- [10] Young, D., Sukeshini, A.M., Cummins, R., Xiao, H., Rottmayer, M., Reitz, T. «Ink-jet printing of electrolyte and anode functional layer for solid oxide fuel cells», *J. Power Sources*, 184, 191–196 (2008).
- [11] El-Toni, A.M., Yamaguchi, T., Shimizu, S., Fujishiro, Y., Awano, M. «Development of a Dense Electrolyte Thin Film by the Ink-Jet Printing Technique for a Porous LSM Substrate», *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 346–349 (2008).
- [12] M. Sukeshini, F. Meisenkothen, P. Gardner, T. L. Reitz, «Aerosol Jet (R) Printing of functionally graded SOFC anode interlayer and microstructural investigation by low voltage scanning electron microscopy», *J. Power Sources*, 224, 295–303 (2013).

Фотокатализ на полупроводниках для генерации высокочистого водорода

Е.А. Козлова

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук», 630090, Россия, Новосибирск,
пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Semiconductor Photocatalysis for the Generation of Pure Hydrogen

E.A. Kozlova

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, pr. Ak. Lavrentieva, 5, 630090

e-mail: kozlova@catalysis.ru

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии [1]. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Так, общее количество солнечной энергии, ежегодно достигающей Земли, составляет 3×10^{24} Дж/год, что примерно в 10 000 раз превышает текущее общее потребление энергии во всем мире. В настоящее время работы в области солнечной энергетики концентрируются в основном на двух направлениях: (1) создании солнечных элементов (батареи), позволяющих преобразовывать энергию солнечного света непосредственно в электроэнергию, и (2) разработке прямого преобразования солнечной энергии в энергию химических связей с помощью квантовых систем (фотокатализаторов). При этом в случае квантовых преобразователей солнечной энергии в химическую энергию наиболее интересным является получение водорода за счет фотокаталитических процессов, имитирующих функцию природного фотосинтеза. Конечной достижимой целью здесь является фотокаталитическое получение водорода из воды под действием видимого света.

Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является актуальным для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики. Особое внимание привлекает фотокаталитическое получение водорода под действием видимого света из водных растворов органических веществ – элементов биомассы – одноатомных и многоатомных спиртов, сахаров. Отличительной особенностью фотокаталитического процесса является получение сверхчистого водорода без примесей монооксида углерода, что дает возможность использовать выделяющийся водород для питания топливных элементов.

В докладе рассмотрены основные типы фотокатализаторов для получения водорода под действием видимого света, обсуждаются зависимости между структурой, активностью, и стабильностью фотокатализаторов в процессе получения водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-33-70086).

Литература

- [1] E.A. Kozlova, V.N. Parmon, “Heterogeneous semiconductor photocatalysts for hydrogen production from aqueous solutions of electron donors”, *Russ. Chem. Rev.*, vol.86, N9, 870-906 (2017).

Электрохимический генератор малой мощности

Д.Г. Кондратьев, В.И. Матренин, А.В. Потанин, К.Г. Большаков

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

Electrochemical generator of low power

D.G. Kondratyev, V.I. Matrenin, A.V. Potanin, K.G. Bolshakov

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

e-mail: DmGKondratyev@rosatom.ru

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. При проектировании ЭХГ малой мощности (с полезной нагрузкой до 500 Вт) схему возможно существенно упростить за счёт отказа от ряда узлов, при этом сохраняется баланс по теплу и воде в ЭХГ поддерживается только потоком пароводородной смеси. 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.

Упрощенная ПГС ЭХГ приводится на рисунке ниже.

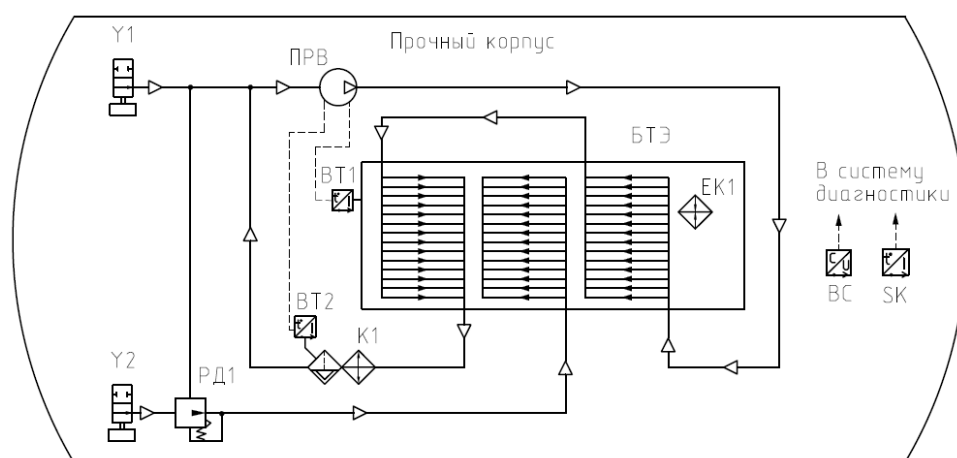


Рисунок 1. ПГС водородно-кислородного ЭХГ малой мощности. (ПРВ – побудитель расхода водорода, РД1-регулятор давления, К1 – теплообменник-конденсатор, БТ – датчик температуры, ЕК1 – нагреватель электрический)

Представленная схема обеспечивает требуемый отвод из нарабатываемой в БТЭ воды и её конденсацию во влагоотделителе.

С целью проверки теоретической возможности упрощения ПГС был разработан, изготовлен и испытан макет ЭХГ малой мощности, до 350 Вт.

Макет имеет следующие технические характеристики: габаритные размеры: L = 525 мм, D = 230 мм; масса: 25 кг; мощность: 0,35 кВт; напряжение: 27 В (24 ТЭ); масса энергетического отсека: 35 кг; На рисунках 2 и 3 приведено изображение макета ЭХГ и в корпусе энергетического отсека. На рисунке 4 представлена вольт-амперная характеристика ЭХГ.

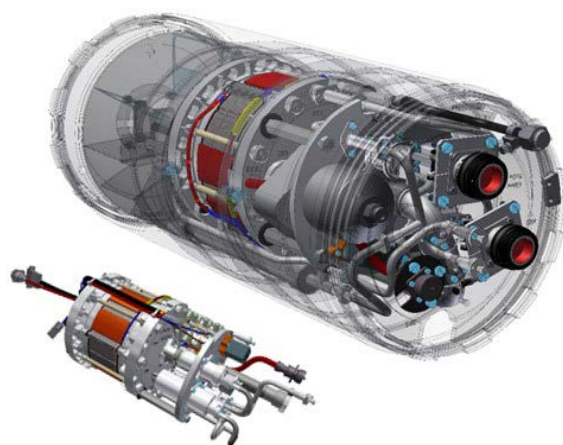


Рисунок 2. Макет ЭХГ малой мощности и в корпусе энергетического отсека

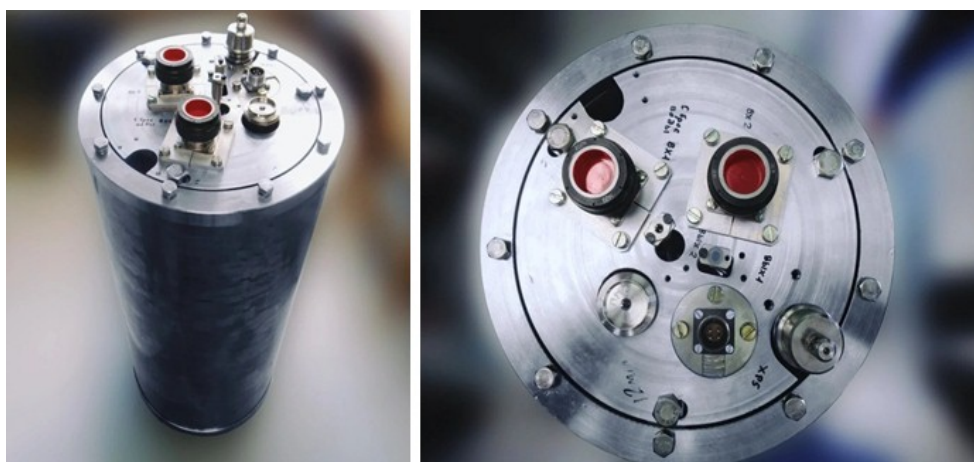


Рисунок 3. Изображение изготовленного энергетического отсека с ЭХГ малой мощности

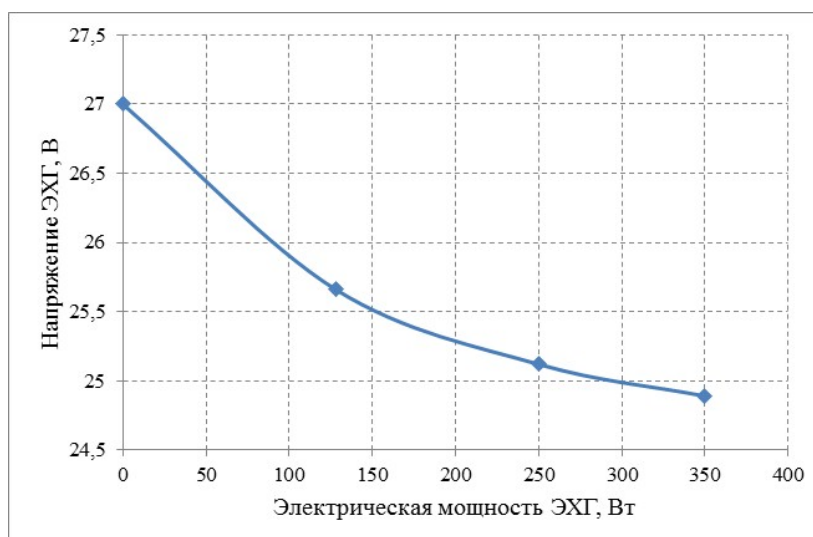


Рисунок 4. Вольтамперная характеристика ЭХГ

Результаты испытаний ЭХГ показали возможность реализации ЭХГ с упрощенной пневмогидравлической схемой при отсутствии жидкостного контура теплоносителя у изделия, с заменой его на газовый, и использованием пароводородной смеси в качестве теплоносителя, без потери электрических характеристик БТЭ в заданном интервале электрических нагрузок.

Структура и транспортные характеристики монокристаллических и керамических твердых электролитов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

**Е.Е. Ломонова¹, Д.А. Агарков², Т.В. Волкова³, А.В. Кулебякин¹, И.Е. Курицына²,
М.Н. Маякова¹, П.А. Рябочкина³, Е.И. Чернов⁴**

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

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

³Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68

⁴Научно-производственное предприятие "ЭКОН", 249037, г. Обнинск, ул. Лесная, 9

Structure and transport properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ single crystals and ceramic solid electrolytes

**E.E. Lomonova¹, D.A. Agarkov², T.V. Volkova³, A.V. Kulebyakin¹, I.E. Kuritsyna²,
M.N. Majakova¹, P.A. Ryabochkina³, E.I. Chernov⁴**

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

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

³Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia

⁴Research and Production Enterprise "ECON", 249037 Obninsk, Lesnaya st., 9

e-mail: lomonova@lst.gpi.ru

Материалы на основе диоксида циркония широко используются в виде датчиков кислорода в разных средах, электролитических мембран в твердооксидных топливных элементах и кислородных насосах. К этим материалам предъявляются требования высокой проводимости и стабильности характеристик при рабочих температурах.

В работе были исследованы фазовые составы и транспортные свойства кристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных направленной кристаллизацией расплава. По сути это монокристаллы, в которых фазовые превращения возможны уже после прохождения процесса кристаллизации. Электропроводность монокристаллов зависит только от исходного состава и условий кристаллизации, в том числе от скоростей кристаллизации и охлаждения слитка кристаллов. Следует отметить, что метод получения кристаллов из расплава при использовании прямого высокочастотного нагрева имеет ряд особенностей. Достоинствами метода получения монокристаллов с использованием прямого высокочастотного нагрева является высокая технологичность, наличие установок, позволяющих в одном технологическом цикле получать до нескольких сот килограмм монокристаллов в течение 24–28 часов. Кроме того, достоинствами метода является быстрый синтез в расплаве из исходных оксидов, не требующий промежуточных стадий, на которых возможно загрязнение исходных материалов. На стенках и дне водоохлаждаемого разрезного трубчатого контейнера при плавлении образуется гарниссажный поликристаллический слой, который предупреждает контакт расплава с трубками, и имеет тот же состав, что и состав расплава. Поэтому зарождение монокристаллов является гетерогенным и многоцентровым. Конструкция холодного контейнера не предусматривает каких-либо специальных приспособлений, ограничивающих число растущих кристаллов. В результате процесса кристаллизации получается слиток, состоящий из столбчатых монокристаллов, количество и размеры которых зависят от многих параметров (состава исходного расплава, режимов наплавления, кристаллизации и т.д.). Высокие температуры плавления $\sim 3000^\circ\text{C}$ способствуют очистке расплава от легко летучих примесей, а наличие гарниссажного слоя способствует высокой чистоте расплава, который

не загрязняется материалов «тигля». Кроме того, при направленной кристаллизации происходит очистка от многих примесей, таких как кремний, алюминий, титан, вольфрам, молибден и т.д.

Исследование влияния концентрации Y_2O_3 на ионную проводимость кристаллов на основе ZrO_2 показало немонотонное изменение проводимости с увеличением концентрации стабилизирующего оксида. На графике зависимости проводимости и энергии активации от состава твердого раствора $ZrO_2 - Y_2O_3$ при 900 °С есть два максимума ионной проводимости для составов $ZrO_2 - 3.2$ мол% Y_2O_3 и $ZrO_2 - 9$ мол.% Y_2O_3 . Увеличение концентрации Y_2O_3 выше 10 мол.% приводило к резкому падению проводимости.

В диапазоне концентраций от 2.5 до 5.0 мол% Y_2O_3 , происходит изменение фазового состава и морфологии двойниковой структуры, причем изменения в фазовом составе при увеличении концентрации Y_2O_3 происходят монотонно: увеличивается количество t' фазы и уменьшается количество t -фазы. А изменение морфологии двойниковой структуры имеет качественно аналогичную с изменением проводимости закономерность. При концентрации Y_2O_3 в кристаллах 2.5 – 3.2 мол% – это крупные двойники с иерархической структурой. В области 3.2 мол% Y_2O_3 наблюдается первый небольшой максимум проводимости. Для кристаллов с содержанием 3.7 – 5.0 мол% Y_2O_3 двойниковая структура становится более однородной и дисперсной, количество двойниковых границ растет. Размеры двойников в такой структуре существенно меньше, чем при меньших концентрациях Y_2O_3 и, кроме того, нет иерархии двойникового. При этом проводимость для твердых растворов с концентрацией 3.7 – 5.0 мол% Y_2O_3 заметно падает. Из-за того, что процессы двойникового, обеспечивающие релаксацию напряжений при фазовом переходе кубической фазы в тетрагональную, не успевают произойти полностью путем многоступенчатого двойникового, как с в случае составов 2.5 – 3.2 мол% Y_2O_3 , структура в твердых растворах 3.7 – 5 мол% Y_2O_3 характеризуется большими напряжениями, которые отражаются и на изображениях просвечивающей электронной микроскопии и хорошо видны по уширению дифракционных линий. Возможно, что искажения, накапливающиеся в кристаллической решетке, могут приводить к образованию дефектных комплексов, включающих вакансию кислорода и его ближайшее кислородное и катионное окружение. Образование таких комплексов снижает подвижность кислородных вакансий и проводимость материала.

В кристаллах 6 – 7 мол% Y_2O_3 появляются области t'' -фазы, свободные от мелкодисперсной доменной структуры и проводимость растет. Кристаллы 8 – 10 мол% Y_2O_3 представляют собой однофазные монокристаллы t'' -фазы, свободные от двойников. Данные кристаллы обладают максимальной проводимостью в области исследуемых составов. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси от 10 до 12 мол% Y_2O_3 наблюдается резкий спад проводимости и резкое увеличение энергии активации. При этом происходят и изменения в фазовом составе. Кристаллы, содержащие 10 мол% Y_2O_3 еще тетрагональные, а 12 мол% Y_2O_3 – кубические. Возможно, резкое падение проводимости при увеличении концентрации от 10 до 12 мол% Y_2O_3 связано с изменением симметрии расположения атомов кислорода в ячейке при переходе от тетрагональной фазы t'' к кубической, а не с постепенным образованием ассоциаций вакансий. Ассоциация вакансий с образованием комплексов проявляется при дальнейшем увеличении концентрации Y_2O_3 . В однофазных кубических кристаллах больше 12 мол% Y_2O_3 с увеличением концентрации вакансий увеличивается энергия активации, проводимость не растет, что возможно из-за образования вакансионных комплексов. Для исследования локального окружения кристаллы были дополнительно легированы 0.1 мол% Eu_2O_3 . Ионы Eu^{3+} использовали в качестве спектроскопического зонда. Установлено, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3$, формируемое с участием кислородных вакансий по кислороду, определяется концентрацией стабилизирующего оксида. Относительная доля позиций трехвалентных катионов, в которых кислородная вакансия находится в ближайшей координационной сфере, возрастает при концентрациях стабилизирующего оксида Y_2O_3 выше 8

мол.%. Для твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в области концентраций выше 20 мол.% стабилизирующего оксида иттрия наблюдаются появление шестикординированных позиции ионов катионов стабилизирующего оксида с наличием двух кислородных вакансий в ближайшей координационной сфере, расположенных вдоль диагонали на грани кубической кристаллической ячейки.

Так как применение монокристаллических материалов в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах ограничено большими размерами электролитических мембран из монокристаллов $\text{ZrO}_2 - 9 \text{ мол}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, обладающих максимальной проводимостью в исследуемом диапазоне составов, методом шликерного литья на движущуюся подложку были получены керамические образцы. Проведено сравнение фазового состава, структуры и транспортных характеристик керамического материала состава $\text{ZrO}_2 - 9 \text{ мол}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ и монокристаллов того же состава.

Размеры зерен в полученной керамике варьировались от 10 до 30 мкм. Плотность керамических образцов составляла 5.86 г/см^3 , что по сравнению с плотностью монокристаллов ($\sim 5.98 \text{ г/см}^3$) составляло 98%. Химический состав керамического материала соответствовал составу монокристаллов. Обнаружено присутствие алюминия на поверхности керамических образцов из-за использования в процессе обжига материала при температуре 1680°C пористых огнеприпасов из окиси алюминия. Наиболее часто наблюдались отдельные включения с содержанием оксида алюминия до 1-2 мол% на границах зерен. Керамика, как и монокристаллы того же состава, однофазны и имеют псевдокубическую структуру t'' -фазы. Спектральные исследования локальной структуры керамики показали, что, как и в монокристаллах, кислородные вакансии преимущественно занимают первую координационную сферу по отношению к ионам Zr^{4+} и вторую координационную сферу по отношению к ионам Y^{3+} .

Исследование керамических образцов в диапазоне температур 575–690K показало, что проводимость зерна намного выше (в $\sim 10^3$), чем проводимость границ зерен, что связано с высокой чистотой и отсутствием посторонних примесей в исходном плавленом материале. Это согласуется с данными по проводимости керамических материалов высокой чистоты, для которых удельное сопротивление границы зерна на два - три порядка выше, чем сопротивление объема зерна за счет блокирующего эффекта пространственного заряда, который обеднен кислородными вакансиями. Значения ионной проводимости монокристаллов и керамики из плавленого материала в области температур 973–1173K близки. Так при температуре 1173K удельная электропроводность монокристалла составляет 0.076 S/cm , а для керамики она слегка ниже 0.065 S/cm . Снижение объемной проводимости зерна по сравнению с монокристаллами может быть вызвано вхождением в состав твердого раствора небольшого количества оксида алюминия. Энергия активации электропроводности в области температур 973–1173K для кристаллов и керамики была практически одинаковой и составляла 0.87 eV , а в области температур 600–750K энергии активации электропроводности для монокристалла и керамики отличались: для монокристаллов величина энергии активации составляла 1.07 eV , а для зернограницной проводимости 1.24 eV .

Сравнение удельных характеристик микротрубчатых твердооксидных топливных элементов различного диаметра

**А.П. Немудрый¹, В.П. Сивцев¹, И.В. Ковалев¹, В.А. Белоцерковский¹, М.П. Попов¹,
Н.В. Лысков², Е.А. Левченко², И.А. Гвоздков², В.В. Синицын², А.В. Сивак²**

¹ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

²НИЦ “ТОПАЗ”, Москва, Котляковский пер., д. 18

Comparison of specific characteristics of microtubular solid oxide fuel cells of various diameters

**A.P. Nemudry¹, V.P. Sivcev¹, I.V. Kovalev¹, V.A. Belotserkovsky¹, M.P. Popov¹,
N.V. Lyskov², E.A. Levchenko², I.A. Gvozdkov², V.V. Sinitsyn², A.V. Sivak²**

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry RAS, 630128, Novosibirsk, Kutateladze str., 18

²“ТОПАЗ” LLC, Moscow, 2 Kotlyakovsky per., 18

e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Высокоэффективные и дешевые твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), способные 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].



Рисунок 1. Микротрубчатая анодная подложка диаметром 7 мм.

Разработка технологии изготовления МТ ТОТЭ является необходимым этапом в создании новых эффективных генераторов тока для распределенной генерации и портативных потребителей (данная тематика является элементом сквозной технологии «Новые и мобильные источники энергии»). Разработка МТ ТОТЭ, обладающих высокой удельной мощ-

ностью, 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 различного внешнего диаметра. Измерены вольтамперные характеристики модельных микротрубчатых ТОТЭ.

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

Литература

- [1] K. Kendall, G. Sales, *Institute of Energy*, London, 55–63 (1994).
- [2] V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A.G. Olabi, S. Cordiner, D. Meissner, *Journal of Power Sources*, 193, 387–399 (2009).
- [3] W. Wang, J. Qu, P. S. B. Julião, Z. Shao, *EnergyTechnol.*, 7, 33–44 (2019).

Разработка энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с высокими удельными характеристиками

**С.И. Нефедкин^{1,2}, А.В. Иваненко¹, В.И. Павлов¹, С.В. Панов¹, С.В. Шубенков¹,
М.А. Климова^{1,2}, А.В. Рябухин^{1,2}**

¹Компания «BMPower», инновационный центр «Сколково»),
121205, Большой бульвар, 42/1, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, Красноказарменная, 14, Москва, Россия

Development of an energy system based on hydrogen-air fuel cells with high specific characteristics

**S.I. Nefedkin^{1,2}, A.V. Ivanenko¹, V.I. Pavlov¹, S.V. Panov¹, S.V. Shubenkov¹,
M.A. Klimova^{1,2}, A.V. Ryabukhin^{1,2}**

¹ BM POWER, RU Skolkovo Innovation Center, 121205, 42/1, Bolshoy blvd., Moscow, Russia

² National Research University "Moscow Power Engineering Institute",
111250, ul. Krasnokazarmennaya, 14, Moscow, Russia

e-mail: nefedkin@bmpower.ru

Согласно прогнозам, рынок БПЛА к 2025 году может составить 11-26 млрд. \$, а сферы применения дронов будут расширяться. Это – доставка грузов, экстренная помощь, аэро-фото-съемка, обработка с/х угодий и т.д. Ключевой вопрос энергоустановок для таких БПЛА - это высокие удельные энергетические характеристики на единицу массы: удельной мощностью, которая определяет скорость и вес перемещаемого груза и удельная энергия, которая определяет максимальное время полета. На рис. 1 представлены такие характеристики для различных энергоустановок.

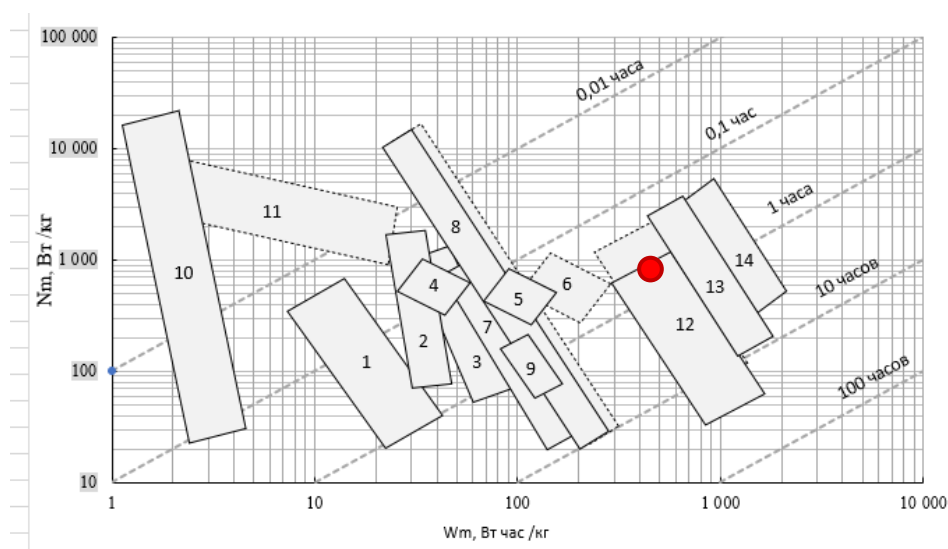


Рисунок 1. Удельные характеристики энергоустановок для БПЛА.

1– свинцовые АБ; 2– Ni-Cd АБ; 3– Ni-MeH АБ; 4– Ni-Zn АБ; 5 –Zn-воздух АБ; 6 – Li-воздух АБ; 7 – Li-полимерные; 8 – Li-ион; 9 – Na-S АБ (300oC); 10 – супер-конденсаторы; 11 – гибридные суперконденсаторы; 12 – ТЭ; 13 – ДВС; 14 – газо-турбинный турбовинтовой двигатель ТВД;
● - - - - - в разработке; BMPower.

Как видно энергоустановки на ДВС и ГТУ имеют высокие удельные характеристики, однако по ряду важных параметров (шум, токсичные выбросы, вибрации) не подходят для существующих и перспективных приложений. Литий-ионные аккумуляторы уступают почти в 3 раза по удельной энергии, т.е. по продолжительности полета.

Энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с прямой подачей воздуха показывают максимальные значения удельной мощности (до 1000 Вт/кг на батарею топливных элементов) и удельной энергии (до 700 Вт час/кг для энергосистемы), что позволяет их использовать в приложениях на воздушном и наземном транспорте. Для ее реализации используется упрощенная схема энергоснабжения без использования увлажнителей и нагревателей [1,2]. Низкий уровень рабочих температур ТЭ (до 50°C) в такой упрощенной схеме делает быстрым запуск, однако для отвода теплоты требуется большой (превышающий в 50–100 раз стехиометрический) избыток воздуха, что, в свою очередь, создает опасность уноса реакционной воды и высыхания мембраны. Используя экспериментальные данные батареи ТЭ 1200 Вт были заданы начальные условия и проведено моделирование процессов теплообмена в единичном повторяющемся элементе с использованием программы ROENIX. Обнаружено, что модель сходится, если учтена теплота поглощения при насыщении реакционной водой воздуха, контактирующего с катодом. Для проведения расчетов использовалась i-d диаграмма влажного воздуха, из которой видно, что при увеличении температуры воздуха, входящего в батарею топливных элементов, возрастает его влагоёмкость, которая кроме того увеличивается за счет его нагрева в каналах ТЭ и насыщения реакционной водой. Таким образом имеет место ограничение верхнего уровня рабочих температур. Для его повышения необходимо, прежде всего, улучшить ВАХ, т.е. работать при более высоких напряжениях, при которых снижаются тепловыделения ТЭ. Кроме того, применение ассиметричной гофры позволяет разбить воздушный поток на две части, меньшая из которых идет по узкому каналу и снижает риск уноса реакционной воды при высоких температурах воздуха. Широкий канал используется для охлаждения и контактирует по большой поверхности с анодной пластиной.

На рис 2. показаны такие профили. Таким образом показано, что надёжное увлажнение мембраны и каталитического слоя анода в ТЭ ПОМ с открытым катодом возможно без использования внешнего увлажнения воздуха путем правильного выбора геометрии и материалов гофрированной биполярной пластины, анодной пластины и рабочих параметров.

Контроль расхода, температуры и влажности воздуха, проходящего через БТЭ, позволяет проводить оперативную диагностику, управлять режимом увлажнения батареи топливных элементов и предотвращать затопление и высыхание.

Дальнейшие улучшения в обеспечении стабильной работы энергосистемы при изменении температуры и влажности окружающего воздуха могут быть результатом выполнения бортовых вычислений, учитывающих более широкий выбор переменных, таких как скорость, температура и влажность воздуха на входе и выходе.

Например, в приложении «Дрон для мониторинга» такая энергосистема питания мощностью 1 кВт обеспечивает работу коптера массой до 12 кг и планера массой до 24 кг при минимальных уровнях по шуму, вибрации, инфракрасной заметности, токсичным выбросам (Рис. 3).

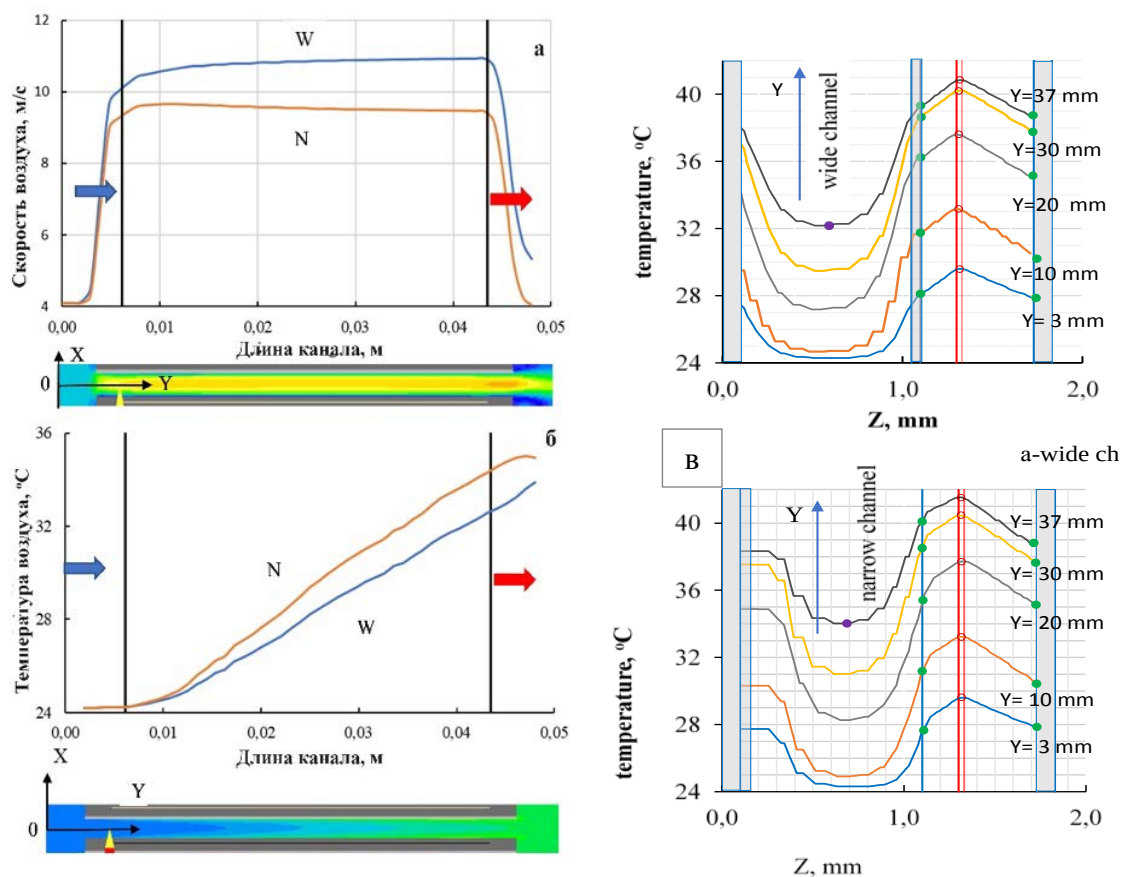


Рисунок 2. Зависимость скорости (а) и температуры (б) воздуха по длине канала (Y) в середине узкого (сечение N) и широкого (сечение W) каналов биполярной пластины; в — профили температуры по оси вдоль канала на различных расстояниях от начала



Рисунок 3. Облегченная энергосистема на ПОМ ТЭ с прямой подачей воздуха ($W_m=700$ Вт час/кг) мощностью $P=2$ кВт на квадрокоптере («BM Power», Россия), БТ ($P_m=1$ кВт/кг).

Литература

- [1] S. Nefedkin, S. Shubenkov, M. Chaika, S. Panov, V. Pavlov, P. Zakharov, M. Klimova, A.. Ivanenko «Modular PEM FC power system for UAVs», *European Hydrogen Energy Confer-ence 2018*, p.297-298 (2018).
- [2] С.И. Нефедкин «Автономные энергетические установки и системы», Издательство «МЭИ», 218с. (2018).

Применение энергетических установок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в системе жизнеобеспечения опорных пунктов для Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ)

И.Л. Озерных¹, Д.А. Агарков^{1,2}, Н.А. Ерина¹, Д.А. Корев¹, А.В. Самойлов^{1,2}

¹*МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д.9*

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

Application of solid oxide fuel cells (SOFC) based power plants (PP) in life support system of strongpoints for Arctic region of Russian Federation

I.L. Ozernykh¹, D.A. Agarkov^{1,2}, N.A. Erina¹, D.A. Korev¹, A.V. Samoilov^{1,2}

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

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

e-mail: ozernykh.il@mipt.ru

В докладе представлено описание особенностей применения энергетических установок (ЭУ) на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в качестве аварийных источников когенерации электрической энергии, тепла и воды для проживания и работы людей в отдаленных автономных поселениях военного и гражданского назначения, расположенных или планируемых к размещению в Арктических зонах Российской Федерации (АЗРФ).

ЭУ на ТОТЭ – высокоэффективные генераторы электрической энергии и тепла, напрямую преобразующие химическую энергию окисления газообразных углеводородов. В ТОТЭ при температурах 600–950 °С происходит прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую энергию постоянного тока. На сегодняшний день не известна более эффективная технология генерации электроэнергии и высокопотенциального тепла, чем ЭУ на базе ТОТЭ, поскольку коэффициент полезного действия (КПД) по электроэнергии составляет до 60 % [1], а при когенерации суммарный КПД достигает 90 % [2]. Высокий КПД приводит к пропорциональному снижению потребления топлива. К преимуществам следует отнести высокий срок службы [3] и межсервисный интервал [4] за счет практически полного отсутствия движущихся и трущихся частей, что предотвращает их преждевременный износ и необходимость использования расходных материалов (например, масел).

Важно, что при рабочих температурах ТОТЭ нивелировано влияние каталитических ядов, поэтому толерантность к чистоте используемого топлива является одним из важных преимуществ ТОТЭ по сравнению с другими типами топливных элементов. В качестве топлива, кроме технического водорода, здесь могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ ($H_2 - CO$), а также отходы жилищно-коммунального хозяйства, сельского хозяйства и лесопереработки, преобразованные в биогаз. В топливном процессе это сырье подвергается конверсии, то есть газификации. В результате образуется водородосодержащий горючий газ, который и подается в батарею генератора [5]. К неоспоримым преимуществам ТОТЭ также следует отнести высокую экологическую чистоту технологии: при использовании в качестве топлива углеводородов основными выбросами являются углекислый газ и вода, а количество вредных выбросов (CO и NO_x) в сотни раз ниже [6], чем значения, указанные в экологических стандартах Euro-6 [7] и Tier-4 [8].

Вследствие высокого содержания водяного пара в отходящих с анодной части ТОТЭ газах, они могут быть эффективно конденсированы в процессе передачи тепла стороннему потребителю, тем самым обеспечивая потребности в высокотемпературном водяном теплоносителе для нужд отопления или горячего водоснабжения без необходимости задействования промежуточных ступеней теплопередачи, неизбежно приводящих к потерям энергии.

Более того, благодаря стабильно низким температурам окружающего воздуха в Арктической зоне РФ возможна организации тепловой схемы ЭУ на базе ТОТЭ с обеспечением водоснабжения путем плавления льда и снега путем передачи тепла от отходящих с анодной части ТОТЭ газов и одновременной конденсацией водяного пара с высокими значениями процентного выхода воды благодаря низким температурам принимающего тепло льда и снега.

В связи с вышеизложенным, разработка и внедрение технологий ЭУ на базе ТОТЭ в России имеют крайне высокую важность для освоения удаленных районов Севера и Дальнего Востока как автономных источников когенерации электричества, тепла и воды (0.7 – 1 л/час) как основных элементов систем жизнеобеспечения (СЖО), когда генерация и энергопотребление находятся в одном месте для того, чтобы обеспечить комфортное и безопасное проживание и работу личного состава в опорных пунктах Министерства Обороны РФ, для жилищно-коммунальных хозяйств, вахтовых поселков и др., расположенных вне зон централизованного энергоснабжения. Кроме основных инженерных СЖО также выделяют дополнительные системы противопожарной защиты и кондиционирования воздуха. Таким образом, высокопотенциальное тепло, попутно генерируемое ТОТЭ, может быть использовано для отопления помещений, для горячего водоснабжения и пожаротушения.

Сегодня существование больших и малых промышленных объектов немыслимо без автоматической системы мониторинга. Разработка этих систем идёт параллельно с проектированием самого объекта и всех его инженерных коммуникаций. В состав системы мониторинга входит диспетчерский пункт автоматической регулировки мощности (АРМ) и широкий спектр различных датчиков, которые по отлаженным каналам передают показания и малейшие изменения в работе оборудования на АРМ в режиме реального времени. Система мониторинга подаёт световую и звуковую сигнализацию о неполадках или авариях, в связи с чем, обеспечивается оперативное оповещение персонала и его эвакуация. Кроме того, известен эпицентр проблемы, что позволяет устранить её значительно быстрее [9].

МФТИ совместно со стратегическим партнером ИФТТ РАН разрабатывает, изготавливает и проводит испытания макетного образца энергетической установки на твердооксидных топливных элементах для применения в качестве аварийного источника электроэнергии, высокопотенциальной тепловой энергии, а также дистиллированной воды. В макете будут использоваться батареи [10] планарных твердооксидных топливных элементов [11] с поддерживающей мембраной твердого электролита (анионного проводника) [12].

Требования, предъявляемые к системам жизнеобеспечения опорных пунктов АЗРФ, разделяются на функциональные и конструкторско-технологические. К функциональным можно отнести вопросы автономности и надежности. Таким образом, ЭУ на ТОТЭ, благодаря возможности работы на различных видах углеводородного топлива (природный газ, водород), позволяют обеспечить решение задачи бесперебойного питания практически в любых сценариях возникновения аварийных ситуаций. При этом обозначенные выше преимущества прямого химического преобразования позволяют гарантировать низкие издержки, связанные с поддержанием готовности ЭУ на ТОТЭ.

Что касается конструкторско-технологических требований, то среди них можно выделить аспекты модульности и безопасности. За счет использования унифицированной планарной схемы, ЭУ на ТОТЭ может быть легко масштабирована. При этом специальные конструкторские решения позволяют обеспечить удобство эксплуатации.

Для бесшовной интеграции ЭУ на ТОТЭ в систему электропитания опорного пункта в части функционирования системы жизнеобеспечения в качестве шины гарантированного питания выбрана шина постоянного тока с номинальным напряжением 48 В. Такое решение позволяет минимизировать потери, связанные с преобразованием и распределением электроэнергии и мощности, а также повысить надежность питания за счет исключения дополнительных преобразовательных элементов.

Немаловажным моментом является возможность использования (в условиях нахождения в климатических условиях АЗРФ) побочного продукта работы ЭУ на ТОТЭ – дистиллированной воды – как источника питьевой воды.

В целом необходимо отметить, что электроустановки, построенные на новых технических принципах, позволяют не только совершенствовать системы электроснабжения, в состав которых они входят, но и рассматривать в перспективе инновационные решения и подходы по обеспечению функционирования различных инфраструктурных объектов.

Литература

- [1] Richard Payne, Jonathan Love and Michael Kah «Generating Electricity at 60% Electrical Efficiency from 1 - 2 kWe SOFC Products», *ECS Transactions*, vol.25, N2, 231–239, (2009).
- [2] Siamak Farhad, Feridun Hamdullahpur, Yeong Yoo «Performance evaluation of different configurations of biogas-fuelled SOFC micro-CHP systems for residential applications», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.35, iss.8, 3758–3768, (2010).
- [3] David Tucker, Maria Abreu-Sepulveda, Nor Farida Harun «SOFC Lifetime Assessment in Gas Turbine Hybrid Power Systems», *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol.11, N5, 051008, (2014).
- [4] E. Fontell, T. Kivisaari, N. Christiansen, J.-B. Hansen, J. Pålsson, “Conceptual study of a 250kW planar SOFC system for CHP application”, *J. Power Sources*, vol.131, iss.1–2, pp.49–56 (2004).
- [5] И.В.Киселев «Повышение энергетической эффективности твердооксидных топливных элементов и обоснование их применения для энергоснабжения потребителей малой мощности» *Автореферат диссертации кандидата технических наук*, МЭУ. 2013
- [6] <https://www.bloomenergy.com/sites/default/files/es5-200kw-datasheet-2019.pdf>
- [7] https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_Euro6-VI_briefing_jun2016.pdf
- [8] <https://dieselnet.com/standards/us/nonroad.php#tier4>
- [9] <https://www.smis-expert.com/pages/ssp-smis/sistemy-zhizneobespecheniya-zdaniy-i-sooruzhenij.html>
- [10] A.U. Sharafutdinov, Yu.S. Fedotov, S.I. Bredikhin “Solid oxide fuel cell stack optimization using multi-physics numerical model”, *Chemical Problems*, vol.19, N3, accepted (2019).
- [11] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, E.V. Korovkin, D.V. Yalovenko, S.I. Bredikhin, “Fabrication of membrane-electrode assemblies for solid oxide fuel cells by joint sintering of electrodes at high temperature”, *Russ. J. Electrochem.*, vol.53, N8, pp.873–879 (2017).
- [12] O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov, “Layered solid-electrolyte membranes based on zirconia: production technology”, *Russ. J. Electrochem.*, vol.56, N2, pp.124–131 (2020).

Равновесие дефектов и перенос заряда в оксидах с двумя электроактивными катионами

**М.В. Патракеев¹, Е.Н. Наумович², С.С. Никитин¹, А.А. Марков¹, О.В. Меркулов¹,
И.А. Леонидов¹**

¹*ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91*

²*Department of High Temperature Electrochemical Processes, Institute of Power Engineering,
Augustowka 36, 02-981 Warsaw, Poland*

Defect equilibrium and charge transfer in oxides with two electroactive cations

**M.V. Patrakeev¹, E.N. Naumovich², S.S. Nikitin¹, A.A. Markov¹, O.V. Merkulov¹,
I.A. Leonidov¹**

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

Оксидные материалы, обладающие кислород-ионной и электронной проводимостью (смешанные проводники), привлекают большое внимание благодаря перспективам их использования в различных электрохимических технологиях, в том числе в качестве электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Особый интерес представляют смешанные проводники, содержащие два элемента с переменной степенью окисления. Подобные оксиды, как правило, имеют более широкий интервал стабильности и дают возможность более гибкой настройки эксплуатационных характеристик для работы электрохимических устройств в конкретных условиях [1]. Однако задача оптимизации функциональных свойств таких материалов требует совершенствования подходов к анализу процессов образования и миграции носителей заряда с учетом особенностей структуры и межионного взаимодействия.

В качестве объектов настоящего исследования выбраны оксидные серии $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$, и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. Специфика зарядового транспорта в $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ определяется слоистой кристаллической структурой, схематически представленной на рисунке 1, в которой имеется две неэквивалентные позиции В-катионов и четыре неэквивалентные позиции ионов кислорода. Оксиды $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ имеют структуру кубического перовскита, но их особенность состоит в том, что электронный перенос здесь может осуществляться с участием катионов А подрешетки, так как церий способен изменять степень окисления.

Для анализа данных по содержанию кислорода в $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ использовался комплексный подход, включающий моделирование кристаллической решетки методом Монте-Карло и молекулярной динамики, а также термодинамическое моделирование равновесия дефектов. Установлено, что катионы молибдена занимают только подрешетку **B1**, катионы железа могут находиться как в **B1**, так и в **B2** позициях, а кислородные вакансии образуются в подрешетках **O1**, **O2** и **O4**. Модель равновесия дефектов, включающая реакции окисления железа, диспропорционирования заряда на катионах железа, электронного обмена между катионами железа и молибдена и распределения вакансий кислорода по позициям **O1**, **O2** и **O4**, позволила хорошо описать экспериментальные данные по содержанию кислорода (рисунок 2).

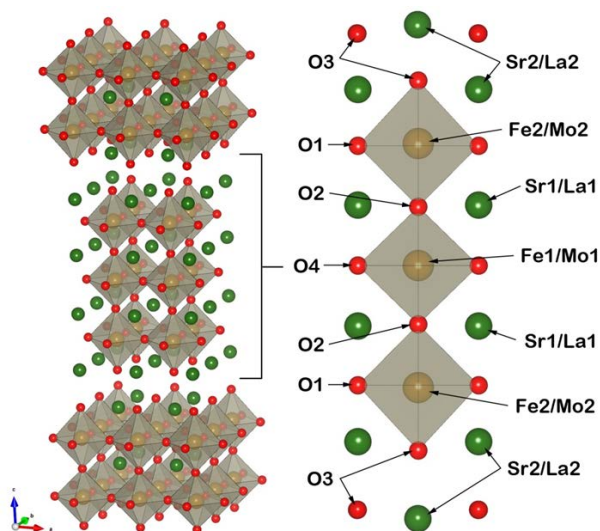


Рисунок 1. Кристаллическая структура $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$

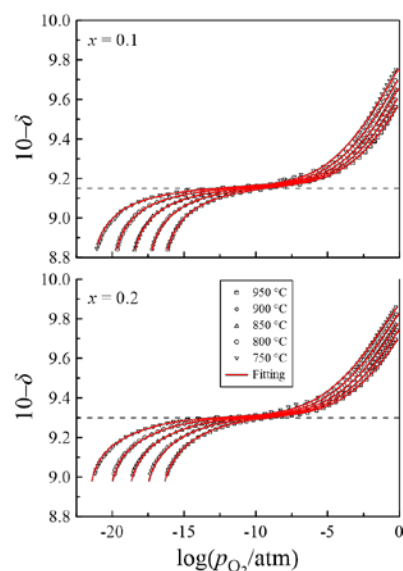


Рисунок 2. Содержание кислорода в $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$. Линиями представлены результаты модельных расчетов

В результате моделирования определены значения энтальпии и энтропии реакций дефектообразования и рассчитаны концентрации дефектов в $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$. На рисунке 3 в качестве примера приведены концентрации кислородных вакансий в различных структурных позициях в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. Полученные данные были использованы для моделирования электропроводности, результаты которого представлены на рисунке 4. Определены параметры подвижности носителей заряда. Установлено, что перенос носителей n-типа происходит в основном по позициям **B1**, тогда как перенос носителей p-типа происходит преимущественно по позициям **B2**. Основной путь миграции ионов кислорода проходит по позициям **O4**. Показано, что увеличение содержания молибдена повышает проводимость n-типа и кислород-ионную проводимость в $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$, несмотря на снижение числа вакансий.

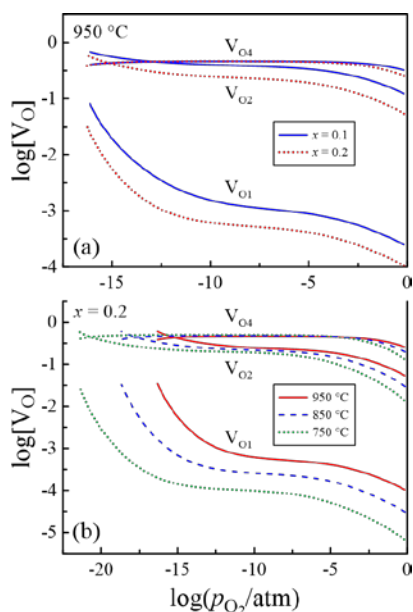


Рисунок 3. Концентрация кислородных вакансий в $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$ в различных кристаллографических позициях

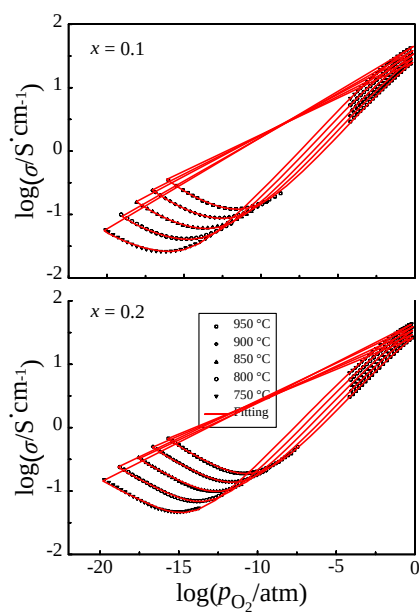


Рисунок 4. Электропроводность $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{10-\delta}$. Линиями представлены результаты модельных расчетов

Особенности процессов образования и транспорта носителей заряда в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ определяются малым радиусом ионов Ce^{4+} и их способностью к восстановлению до Ce^{3+} при низких парциальных давлениях кислорода. Установлено, что замещение Sr^{2+} на Ce^{4+} приводит к понижению содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при низких температурах (рисунок 5). Этот эффект объясняется локальным сжатием кристаллической решетки, в результате которого часть анионных позиций становится недоступной для внедрения ионов кислорода. Подобным образом содержание кислорода понижается при замещении стронция на кальций меньшего радиуса [2]. Наблюдаемое на рисунке 6 уменьшение содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях с ростом содержания церия, связано с частичным восстановлением церия, приводящим к увеличению концентрации носителей заряда n-типа и соответствующему увеличению проводимости. В результате термодинамического моделирования содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ определены энтальпия и энтропия реакций дефектообразования и рассчитаны концентрации носителей заряда, использованные для анализа данных электропроводности. Обсуждается влияние церия на термодинамические и транспортные характеристики $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

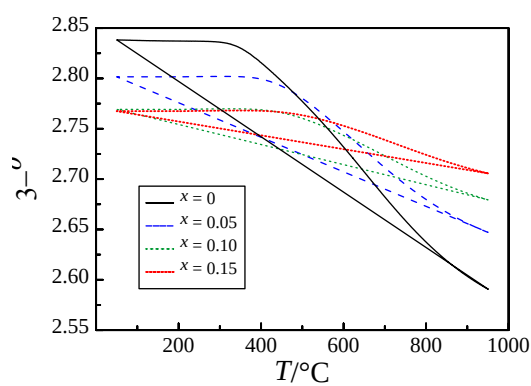


Рисунок 5. Изменение содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ при нагреве на воздухе

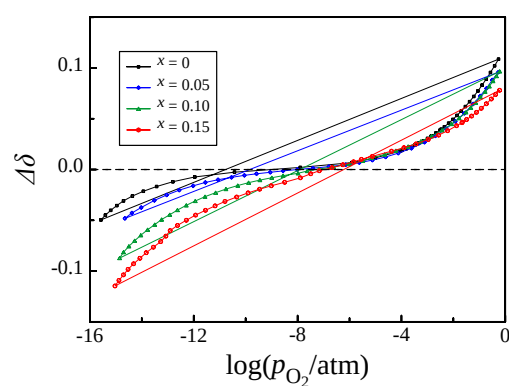


Рисунок 6. Кислородная нестехиометрия $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ относительно состояния n-p равновесия при 950°C

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-79-30071)

Литература

- [1] O.V. Merkulov, A.A. Markov, E.N. Naumovich, E.V. Shalaeva, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, "Non-uniform electron conduction in weakly ordered $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ ", *Dalton Trans.*, vol.48, 4530–4537, (2019).
- [2] A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov, R. Schöllhorn, "Reactivity of the perovskite system $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5}$ in topotactic electrochemical oxidation at ambient temperature", *J. Solid State Electrochem.*, vol.5, 450–458, (2001).

Высокотемпературный ТЭ на полибензимидазольной протонпроводящей мембране. Фундаментальные проблемы

И.И. Пономарев, К.М. Скупов

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

HT-PEM fuel cells on polybenzimidazole proton-conducting membrane. Fundamental problems

I.I. Ponomarev, K.M. Skupov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Vavilova St., 28, Moscow, 119991, Russia

e-mail: gagapon@ineos.ac.ru

Создание и совершенствование водородных топливных элементов (ТЭ) на протонпроводящих мембранах (ППМ) высоко востребовано во всем мире. Такие устройства производят экологически чистую энергию, выделяя в качестве побочного продукта только воду. Дальнейшее развитие данного направления требует проведения глубоких, фундаментальных исследований. Например, низкотемпературные топливные элементы, работающие при 60–80 °С (с ППМ на основе Nafion), требуют использования ультрачистого 99,999% водорода, тогда как "всеядные" твердооксидные топливные элементы требуют слишком высоких рабочих температур (600–800 °С), что является препятствием для развивающихся в настоящее время технологий "домашних ТЭ" (Home Fuel Cell). Компромиссом является использование высокотемпературного (по другой классификации – среднетемпературного) ТЭ (ВТТЭ) на полибензимидазольной (ПБИ) мембране, поскольку данный тип топливных элементов позволяет работать с загрязненным водородом в интервале температур 150–220 °С. Издательства Springer и Wiley за последние 10 лет выпустили несколько книг, посвященных всем компонентам ТЭ и их характеристикам, в том числе и посвященную исключительно ВТТЭ на ПБИ мембране, имеющему ряд уникальных достоинств. Первые публикации, показавшие возможность создания ВТТЭ на ПБИ мембране, появились лишь в конце 90-х годов XX века и множество фундаментальных проблем, связанных с улучшением его характеристик, до сих пор не нашли окончательного решения. [1].

Доклад будет посвящен решению комплекса фундаментальных проблем совершенствования ключевых компонентов водородно-воздушного ВТТЭ на ПБИ мембране, а именно: 1) ППМ на основе разнообразных ПБИ; 2) газодиффузионных слоёв – Pt электродов, построенных в рамках новой концепции, на основе пористых, самонесущих, углеродных нановолокнистых матов, полученных пиролизом электроспиннинговых матов сформованных из растворов полиакрилонитрила и/или полигетероариленов [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-13-00421.

Литература

- [1] Q. Li, D. Aili, H.A. Hjuler, J.O. Jensen (Eds.) "High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Approaches, Status, and Perspectives", *Springer. Cham*, 561 (2016).
- [2] Igor I. Ponomarev, Kirill M. Skupov, Alexander V. Naumkin et al. "Probing of complex carbon nanofiber paper as gas-diffusion electrode for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell" *RSC Adv.*, **9** (1), 257–267 (2019).

Водородная энергетика – возможные пути развития в условиях России

О.С. Попель, А.Б. Тарасенко

ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, с2

Hydrogen energy – possible evolution in Russia

O.S. Popel, A.B. Tarasenko

RAS JIHT, 125412, Moscow, Izhorskaya st., 13, bldg 2

e-mail: o_popel@oivtran.ru

В настоящее время водородные технологии снова привлекают внимание и финансирование по всему миру. До этого рост интереса к водороду и топливным элементам наблюдался в 70-х гг XX века (в связи с первым нефтяным кризисом), затем в 90-х гг XX века (переход к экологически чистому транспорту), в нулевых годах XXI века. Далее последовало снижение интереса отчасти в силу экономического кризиса 2008 г, отчасти – из-за бурного развития литий-ионных батарей. Нынешний виток развития связан с трендами на декарбонизацию транспорта и стационарной энергетики, широкое внедрение возобновляемой генерации энергии со стохастическим характером выдачи мощности [1].

Согласно данным [2, 3] в настоящее время в мире производится около 60 млн. тонн водорода, доминирующими потребителями являются производство аммиака и метанола, нефтехимия. Структура российского рынка аналогична, однако в год производится всего около 100 тыс. тонн водорода. Ожидается, что в будущем водород будет использоваться:

- для производства экологически чистого топлива для портативных, транспортных и стационарных энергоустановок;
- для создания восстановительной атмосферы для целого ряда процессов в промышленности;
- для охлаждения оборудования на электростанциях;
- в качестве промежуточного энергоносителя для потребления пиковой мощности в энергосистеме и отдельных установках возобновляемой энергетики;
- при облагораживании газового топлива для теплоэнергетики (хитан).

За рубежом вопрос приобретает и политическую окраску – рассматривается введение ограничений на импорт природного газа для его постепенного замещения хитаном (смесь метана и водорода) или даже чистым водородом. Предлагаются проекты строительства и модернизации трубопроводных сетей для транспортировки водорода [4]. По состоянию на 2017 г можно отметить следующие зарубежные достижения в данной области:

- Европейский Союз: 1500 транспортных средств (ТС) на водородном топливе, более 100 автозаправочных станций (АЗС), 9.5 евро/кг H₂. Тестируется поезд на топливных элементах.
- США: 3500 ТС на водородном топливе, более 100 АЗС, 14 долл./кг H₂.
- Япония: 2500 ТС на водородном топливе, более 100 АЗС, 15 долл/кг H₂. 220000 малых энергоустановок на топливных элементах с твердооксидным и твердополимерным электролитом в домохозяйствах (программа ENE-FARM).

В Китае появились программы по внедрению пассажирского транспорта на водороде к Олимпиаде 2020 г [5]. На Олимпиаде 2008 г в Пекине работали только единичные образцы автобусов на топливных элементах.

Основные проблемы использования водорода связаны с необходимостью его получения и транспортировки. В настоящее время паровая конверсия углеводородов (включая биогаз),

является доминирующей технологией, однако в перспективе рассматривается электролиз с использованием возобновляемых источников, в том числе и фотокаталитические технологии [6], а также высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы [7]. Несмотря на дешевизну конверсионного водорода, его использование не решает ни задачу стабилизации работы возобновляемых источников, ни проблему снижения выбросов парниковых газов, поэтому в немецкой дорожной карте развития отрасли его применение указывается как промежуточный этап. Основной технологией хранения водорода остаются сосуда высокого давления, растет интерес к криогенному хранению [8], а также связыванию в химических соединениях, в том числе к гидрированию толуола [9].

Специфика условий Российской Федерации состоит в больших запасах природного газа, развитой сети его транспортировки и заметной доли доходов государственного бюджета от его экспорта, большом объеме морально устаревшего оборудования в энергетике и промышленности, и меньшем внимании к экологическим проблемам. Снижение выбросов CO₂ может быть достигнуто путем модернизации тепловых электростанций как с заменой физически устаревшего оборудования, так и переходом к газотурбинным и парогазовым технологиям [10]. Перевод транспорта на использование газового топлива также сулит немалые перспективы в деле улучшения экологических показателей, причем стоимость всех этих мероприятий будет ощутимо меньше повсеместного внедрения водородных технологий. Объем использования ветровой и солнечной энергетики пока недостаточно велик для того, чтобы энергосистема не смогла работать без накопителей, однако предпосылки к этому имеются в отдельных регионах страны.

Все это не означает, что развитие водородной энергетики в нашей стране лишено какого-либо смысла. Во-первых, традиционным потребителем водородных технологий – как в РФ, так и за рубежом, – является спецтехника, для которой важной является существенное увеличение времени автономной работы беспилотных летательных аппаратов, снаряжения бойцов, запаса хода неатомных подводных лодок. В советское время были разработаны, испытаны и приняты на вооружение образцы портативных («Эрстед», «Валун») и транспортных («Кальмар») энергоустановок специального применения. Широко известен электрохимический генератор «Фотон», разработанный для программы «Энергия-Буран» [11]. Работы над энергоустановками для подводных лодок и беспилотных летательных аппаратов ведутся в России и в настоящее время. Критическим аспектом для подобных разработок на настоящий момент является отставание по ключевым компонентам установок – катализаторам, мембранам, биполярным пластинам, газодиффузионным слоям, герметикам. Многие из этого списка приобретаются за рубежом, что неприемлемо для использования в военной и специальной технике. Немногочисленные российские компании, работающие в отрасли, пока ориентированы именно на рынок спецтехники. Малые объемы этого рынка и высокие требования отнюдь не способствуют серьезным вложениям – как в науку, так и производство, – что также сказывается на состоянии и качестве разработок.

Можно также отметить, что в России имеется определенный задел по получению водорода и синтез-газа методом плазмохимической конверсии углеводородов [12] и гидролиза металлов и сплавов [13].

Другая серьезная проблема – физическое и моральное устаревание отечественного электролизного оборудования, основу которого составляют установки типа СЭУ производства «УралХиммаш». В настоящее время это привело к появлению на ряде критически важных объектов, таких как предприятия полупроводниковой промышленности и атомной энергетики, изделий компании Hydrogenics, имеющих телеметрическую связь с производителями. По данным концерна «Росэнергоатом» на Кольской, Нововоронежской, Калининской и Смоленской атомных электростанциях эксплуатируется 9 электролизных установок зарубежного производства. С учетом того, что в советское время установки типа СЭУ экспортировались, можно констатировать утрату части высокотехнологичного экспортного потен-

циала. Для атомной энергетики, как и для возобновляемой, остро стоит проблема работы основного оборудования в базовом режиме, поэтому существуют резервы для получения водорода за счет работы оборудования в ночное время.

В России в настоящее время производится некоторое количество довольно чистого водорода, который утилизируется путем сжигания. Речь идет о побочных продуктах производств, связанных с хлором и каустической содой. За 2018 г в России пятью крупнейшими предприятиями этой отрасли произведено (и сожжено) 274000 тыс. м³ водорода. За рубежом на подобных объектах используются топливные элементы с твердым полимерным электролитом, что позволяет рекуперировать часть затраченной электроэнергии [14]. Оценки показывают, что такая рыночная ниша для топливных элементов имеет емкость от 25 до 50 МВт, что существенно больше всего объема производимых в России электрохимических генераторов и могло бы представлять интерес и для зарубежных компаний.

Возможный отказ от закупок отечественного природного газа европейскими странами также является существенным вызовом для экономики. Поэтому может быть перспективным использование ночной энергии АЭС и строительство крупных ветропарков на Севере и Дальнем Востоке России с расчетом на электролизное производство водорода с дальнейшим его экспортом в Европу, а также Южную Корею и Японию. Это позволило бы не только улучшить перспективы экспорта энергоносителей, но и создать серьезный, субсидируемый государством рынок для отечественных электролизеров и ветроэлектрогенераторов.

Выводы

- Несмотря на все преимущества и недостатки, мировой рынок водородного топлива начинает формироваться. Для того, чтобы занять на нем достойное место, необходимо развитие отечественных технологий и реализация пилотных проектов.
- Пилотные проекты по экспорту водорода могли бы решить ряд ключевых задач: повышение коэффициента использования установленной мощности электростанций, освоение регионов Дальнего Востока и Крайнего Севера (Колымская и Мурманская гидроэлектростанции, работающие со значительной недогрузкой). При этом на первых порах целесообразно использование электролизных технологий, что позволило бы создать рынок для развития отечественного оборудования под общепромышленные применения.
- Для достойного участия в рынке водородных технологий необходимо опережающее развитие технологий генерации и хранения водорода, включая плазмохимические технологии, хранение и транспортировку водорода в химически связанном состоянии.
- Энергетическая утилизация водород-содержащих сбросных газов при государственной поддержке могла бы стать стартовым рынком для компаний, работающих в области топливных элементов различных типов.
- В интересах безопасности страны и создания эффективных образцов военной и специальной техники в части автономности ее работы, не уступающих зарубежным образцам, необходимы дальнейшие усилия по развитию новых материалов для электрохимических устройств.

Литература

- [1] M.J. Bos, S.R.A. Kersten, D.W.F. Brilman «Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity, electrolysis of water and CO₂ air capture» *Applied Energy*, vol.264, 1146722 (2020).
- [2] IEA Energy Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells; IEA ETP 2017; expert interviews.
- [3] Hydrogen Council, Industrial Marketing Research Group. Рынок водорода 2018, прогноз 2025: производство водорода в России.

- [4] Dimitrios Apostolou «Optimisation of a hydrogen production–storage–re-powering system participating in electricity and transportation markets. A case study for Denmark», *Applied Energy*, vol.265, 1148002 (2020).
- [5] Guoqiang Zhang, Juan Zhang, Tian Xie «A solution to renewable hydrogen economy for fuel cell buses - A case study for Zhangjiakou in North China», *Int. J Hydrogen Energy*, N45, 14603-14613 (2020).
- [6] Alexa Grimm, Wouter A. de Jong, Gert Jan Kramer «Renewable hydrogen production: A technoeconomic comparison of photoelectrochemical cells and photovoltaic-electrolysis», *Int. J Hydrogen Energy*, N45, 22545-22555 (2020).
- [7] Maan Al-Zareera, Ibrahim Dincer, Marc A. Rosen «Analysis and assessment of the integrated generation IV gas-cooled fast nuclear reactor and copper-chlorine cycle for hydrogen and electricity production», *Energy Conversion and Management*, N205, 112387 (2020).
- [8] Koji Yamazaki, Yohsuke Tamura «Study of a post-fire verification method for the activation status of hydrogen cylinder pressure relief devices», *Int. J Hydrogen Energy*, N42, 7716-7720 (2017).
- [9] Ryosuke Atsumi, Keisuke Kobayashi, Cui Xieli, Tetsuya Nanba, Hideyuki Matsumoto, Keigo Matsuda, Taku Tsujimura «Effects of steam on toluene hydrogenation over a Ni catalyst», *Applied Catalysis A, General*, vol.590, 1173742 (2020).
- [10] С.П. Филиппов, М.Д. Дильман «Технологическое обновление ТЭЦ России на базе газотурбинных технологий», *Газотурбинные технологии*, N2(161), 14-17 (2019).
- [11] Матренин В.И., Овчинников А.Т., Поспелов Б.С., Соколов Б.А., Стихин А.С. «От энергетики космического корабля «Буря» к энергетике космических кораблей и станций» *Космическая техника и технологии*, N 3, 57-65 (2013).
- [12] Константинов В.О., Шарафутдинов Р.Г., Щукин В.Г., Конверсия попутного нефтяного газа в метанолсодержащую жидкость в плазме электронного пучка// Тезисы докладов Международных Конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций», С.800 (2018).
- [13] Andrey Z. Zhuk, Alexander E. Sheindlin, Boris V. Kleymenov, Eugene I. Shkolnikov, Marat Yu. Lopatin «Use of low-cost aluminum in electric energy production», *Journal of Power Sources*, N157, 921-926 (2006).
- [14] Giulio Guandalinia, Stefano Forestia, Stefano Campanaria, Jorg Coolegemmb, Jan ten Have «Simulation of a 2 MW PEM Fuel Cell Plant for Hydrogen Recovery from Chlor-Alkali Industry», *Energy Procedia*, vol. 105, 1839-1846 (2017).

Каталитическая очистка водородсодержащих смесей методами избирательного окисления и метанирования монооксида углерода

П.В. Снытников

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

Catalytic purification of hydrogen containing mixtures by preferential oxidation and methanation of carbon monoxide

P.V. Snytnikov

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

e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Одними из наиболее распространенных топливных элементов являются низкотемпературные протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ), рабочая температура которых обычно находится в пределах 50-100°C. Топливом для ПОМТЭ может служить как чистый водород, так и водородсодержащие газовые смеси (реформат), получаемые в процессе окислительной конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений с последующим проведением реакции паровой конверсии СО. Помимо водорода, реформат обычно содержит: ~0,5–2 об. % СО, ~20 об. % СО₂ и ~10 об. % Н₂О. Монооксид углерода, присутствующий в реформате в таком количестве, является ядом для анода топливного элемента: прочно адсорбируясь на платине, СО блокирует места адсорбции водорода, из-за чего существенно снижаются показатели работы ПОМТЭ. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от монооксида углерода, снижая его концентрацию ниже уровня 10⁻³ об. % (10 ppm).

С конца 90-х годов прошлого века интенсивно исследуются два каталитических процесса глубокой очистки реформата от монооксида углерода: избирательное (селективное) окисление СО и избирательное метанирование СО. Их основное преимущество заключается в возможности применения в составе компактных топливных процессоров (устройствах получения реформата), рассчитанных на производительность до нескольких десятков кубических метров водородсодержащего газа в час.

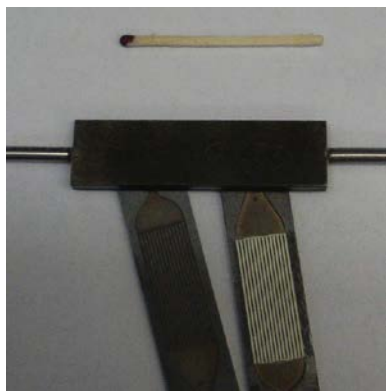


Рисунок 1. Пластины микроканального реактора с нанесенным катализатором (снизу) и микроканальный реактор (сверху).

В данной работе обобщены результаты исследования каталитических способов очистки реформата от СО, выполненные в Институте катализа СО РАН за последние 20 лет [1-14].

Детальное изучение структуры оксидного медно-цериевого катализатора, условий протекания, механизма и кинетики реакции избирательного окисления монооксида углерода совместно с разработкой подходов по нанесению активного компонента в виде покрытий на стенки каналов микроструктурированных реакторов (Рис. 1) позволило успешно продемонстрировать эффективную работу блока из 26 параллельно соединенных микрореакторов, позволяющих проводить очистку реформата от СО до уровня ниже 10 ppm для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью ~100 Вт.

На примере синтеза Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторов продемонстрированы преиму-

щества нового способа получения биметаллических систем с заданной структурой активного компонента, основанного на разложении двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей. При использовании биметаллических катализаторов наблюдали синергетический эффект: добавка второго металла приводила к улучшению каталитических свойств по сравнению с монометаллическими образцами. Используемый метод приготовления биметаллических катализаторов посредством разложения двойных комплексных солей отличался простотой реализации, не требовал использования дорогих или сложных реагентов и поэтому может быть легко адаптирован для получения других каталитических композиций, представляющих интерес для широкого круга каталитических процессов.

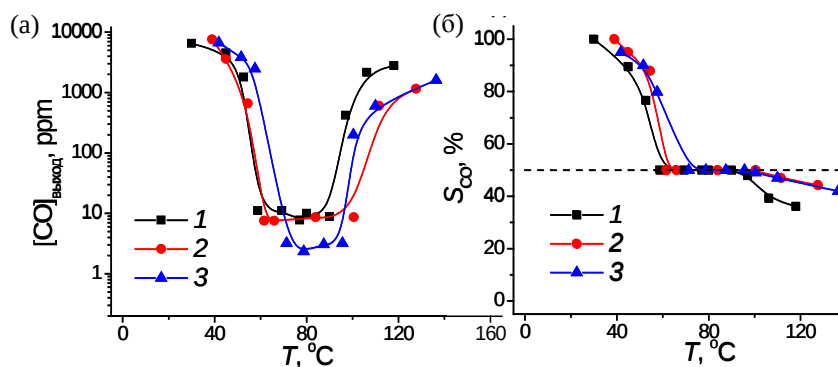


Рисунок 2. Температурные зависимости выходной концентрации CO (а) и селективности (б) при протекании избирательного окисления CO на 2,6 мас. %Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO₂ катализаторе в реакционных смесях различного состава. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 – 1,0 CO, 1,0 O₂, 65 H₂, He – баланс; 2 – Смесь 1 + 20 об. % CO₂; 3 – Смесь 2 + 3 H₂O. Скорость потока – 36000 см³г⁻¹ч⁻¹. Штриховая линия - значение селективности при полной конверсии CO и O₂.

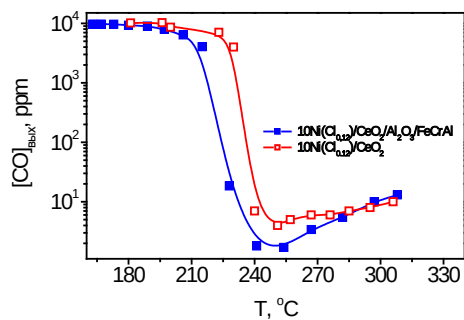


Рисунок 3. Зависимости выходных концентраций CO от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на структурированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl и гранулированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 65 H₂, He – баланс. Скорость потока: 29000 см³г⁻¹ч⁻¹.

Детальное изучение влияния природы металла, добавок галогенов, условий протекания, механизма и кинетики реакций метанирования оксидов углерода позволило разработать эффективный хлорсодержащий Ni/CeO₂ катализатор избирательного метанирования CO в реформате. Востребованные на практике структурированные системы на основе Cl-содержащего Ni/CeO₂ катализатора, нанесенного на металлотетчатую подложку, были способны снижать содержание CO в реформате до уровня ниже 10 ppm. Присутствие на поверхности катализатора хлора или фазы оксихлорида церия, препятствующих активации CO₂, позволяло проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси от CO при селективности выше 70% в широком температурном диапазоне. Полученные в работе результаты были использованы при разработке и проведении испытаний пилотных реакторов для глубокой очистки реформата от CO.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.

Литература

- [1] P.V. Snytnikov, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, P.G. Tsyrlunikov, N.B. Shitova, D.A. Shlyapin. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts. // *Appl. Catal. A: General*, vol.239,N1-2, pp.149-156, (2003).
- [2] P. V. Snytnikov, M. M. Popova, Y. Men, E. V. Rebrov, G. Kolb, V. Hessel, V. A. Sobyenin, "Preferential CO oxidation over a copper-cerium oxide catalyst in a microchannel reactor". *Appl. Cat. A: General*, vol.350, pp.53–62, (2008).
- [3] Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, В.П. Пахарукова, Г.Л. Семин, Э.М. Мороз, В.А. Собянин, "Оксидные медно-цериевые катализаторы для очистки водородсодержащих смесей от CO, приготовленные методом Пекини", *Кинетика и катализ*, Том 51, N1, сс. 129-135, (2010).
- [4] P.V. Snytnikov, D.I. Potemkin, E.V. Rebrov, V.A. Sobyenin, V. Hessel, J.C. Schouten, "Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation". *Chem. Eng. J.*, vol.160, pp.923-929, (2010).
- [5] М.М. Попова, П.В. Снытников, Ю.И. Амосов, С.А.Веняминов, Е.З. Голосман, В.А. Собянин. "Избирательное метанирование CO в присутствии CO₂ в водородсодержащих смесях на никелевых катализаторах", *Кинетика и Катализ* Том. 51, сс. 938-944, (2010).
- [6] D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, "Preferential CO oxidation over Cu/CeO_{2-x} catalyst: internal mass transport limitation" *Chem. Eng. J.* vol.176-177, pp.165-171, (2011).
- [7] M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikov, Y.I. Amosov, V.A. Kuzmin, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin, "Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel–ceria catalyst". *Chem. Eng. J.*, vol.176, pp.106-113, (2011).
- [8] M.M. Zyryanova, P.V. Snytnikov, R.V. Gulyaev, Y.I. Amosov, A.I. Boronin, V.A. Sobyenin, "Performance of Ni/CeO₂ catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas", *Chem. Eng. J.*, vol.238, pp.189-197, (2014).
- [9] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, M.M. Zyryanova, V.P. Pakharukova, P.A. Simonov, V.A. Sobyenin, "Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂: Effect of metal and precursor nature". *Int. J. Hydrogen Energy* 40, pp.14058-14063, (2015).
- [10] P.V. Snytnikov, M.M. Zyryanova, V.A.Sobyenin, "CO-Cleanup of Hydrogen-Rich Stream for LT PEM FC Feeding: Catalysts and Their Performance in Selective CO Methanation". *Topics in Catalysis*, vol.59, pp.1394-1412, (2016).
- [11] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, S.D. Badmaev, P.V. Snytnikov, E.A. Paukshtis, V.A. Sobyenin, V.N. Parmon, "On the mechanism of CO and CO₂ methanation over Ni/CeO₂ catalysts". *Topics in Catalysis*, vol.59, pp.1424-1430 (2016).
- [12] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.P. Pakharukova, V.A. Sobyenin, "Preferential methanation of CO using Halogen-doped (F, Cl, Br) ceria-supported nickel catalysts". *Energy Technology*, vol.5, pp.1522-1525 (2017).
- [13] M.V. Konishcheva, D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, O.A. Stonkus, V.D. Belyaev, V.A. Sobyenin, "The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation". *Appl. Cat. B: Environmental*, vol.221, pp.413-421 (2018).
- [14] M.V. Konishcheva, D.A. Svintsitskiy, D. I. Potemkin, V.N. Rogozhnikov, V.A. Sobyenin, P.V. Snytnikov, "Catalytic performance and characterization of highly efficient composite Ni(Cl_x)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh catalysts for preferential CO methanation". *ChemistrySelect*, vol.5, N3, pp.1228–1234, (2020).

Твердооксидный топливный элемент с тонкопленочным электролитом из оксида церия, допированного гадолинием

А.А. Соловьев¹, А.В. Шипилова¹, И.В. Ионов¹, Е.А. Смолянский², С.В. Работкин¹,
В.А. Семенов¹

¹Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, д. 2/3

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
364050, Томск, пр. Ленина, д. 30

Solid oxide fuel cell with thin film gadolinium-doped ceria electrolyte

A.A. Solovyyev¹, A.V. Shipilova², I.V. Ionov¹, E.A. Smolyanskiy², S.V. Rabotkin¹,
V.A. Semenov¹

¹Institute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
634055, Tomsk, Akademicheskoy Ave., 2/3

²National Research Tomsk Polytechnic University, 364050, Tomsk, Lenina ave., 30

e-mail: andrewsol@mail.ru

Для того чтобы снизить рабочую температуру твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) до 500–700°C используются два подхода. Один заключается в уменьшении толщины электролита, а другой в использовании материала электролита с высокой ионной проводимостью при низких температурах (например, оксида церия допированного Sm или Gd). Основным преимуществом ТОТЭ с тонкопленочным электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-x}$ (GDC) является в четыре-пять раз более высокая ионная проводимость электролита в диапазоне температур 600–800°C по сравнению с диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия (YSZ) [1]. Однако одним из основных недостатков GDC электролита по сравнению с YSZ является его смешанная ионно-электронная проводимость. Электронная проводимость начинает доминировать при высоких рабочих температурах (между 800 и 1000°C) [2]. По-видимому, по этой причине характеристики ТОТЭ с GDC электролитом обычно исследуются в диапазоне температур до 650°C применительно к созданию низкотемпературных ТОТЭ [3–8]. Целью данной работы было измерение вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции с тонкопленочным GDC электролитом при температурах до 800°C включительно и сравнение их с характеристиками ТОТЭ с YSZ электролитом.

Слои GDC и YSZ электролита толщиной 3.2 и 5 мкм, соответственно, наносили методом магнетронного распыления на несущие NiO/10ScCeSZ аноды (диаметром 20 мм) с анодным функциональным слоем производства KCERACELL Co. (Корея). Процесс осаждения пленок электролита и измерения вольтамперных характеристик описан в [9]. На поверхность электролита методом трафаретной печати наносили катод из $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ пасты (CERAF-C Co., Корея) площадью 1 см². Катод спекался при рабочей температуре ячейки 800°C в процессе её первого включения.

На рис. 1 показана микроструктура поперечно излома и поверхности GDC электролита толщиной 3.2 мкм, нанесенного на NiO/10ScCeSZ анод (снимок сделан после испытания ТОТЭ). GDC электролит имеет плотную и однородную структуру без трещин, хорошую адгезией к аноду. Энергодисперсионный анализ показал, что электролит состоит из 27.7 ат.% Ce, 7.1 ат.% Gd и 65.2 ат.% O.

Вольтамперные и мощностные характеристик ТОТЭ с тонкопленочным GDC и YSZ электролитом представлены на рис. 2.

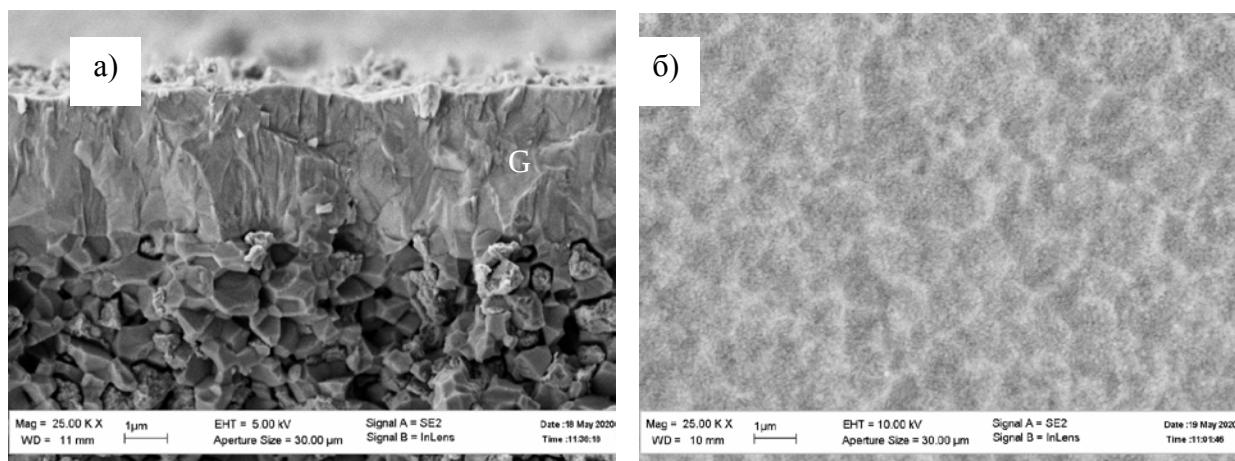


Рисунок 1. Микроструктура поперечно излома (а) и поверхности (б) GDC электролита (сканирующая электронная микроскопия)

Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) TOTЭ с GDC электролитом составляло от $\sim 0,93$ В до $\sim 0,97$ В при температуре от 600 до 800°C. Максимальная плотность мощности равнялась 560, 1375 и 2250 мВт/см² при 600, 700 и 800°C соответственно (рис. 2а). Т.о. увеличение рабочей температуры до 800°C привело к небольшому снижению НРЦ вследствие увеличения электронной проводимости GDC, но, тем не менее, сопровождалось значительным увеличением плотности мощности. Импедансная спектроскопия показала, что омическое R_Q и поляризационное R_p сопротивления TOTЭ снижаются с 0,23 до 0,06 Ом·см² и с 1,14 до 0,03 Ом·см², соответственно, при увеличении температуры с 600 до 800°C. При температуре 600°C поляризационное сопротивление составляло 83 % от полного сопротивления топливного элемента ($R_Q + R_p$). Однако при повышении температуры до 800°C вклад R_p в полное сопротивление уменьшился до 33 %.

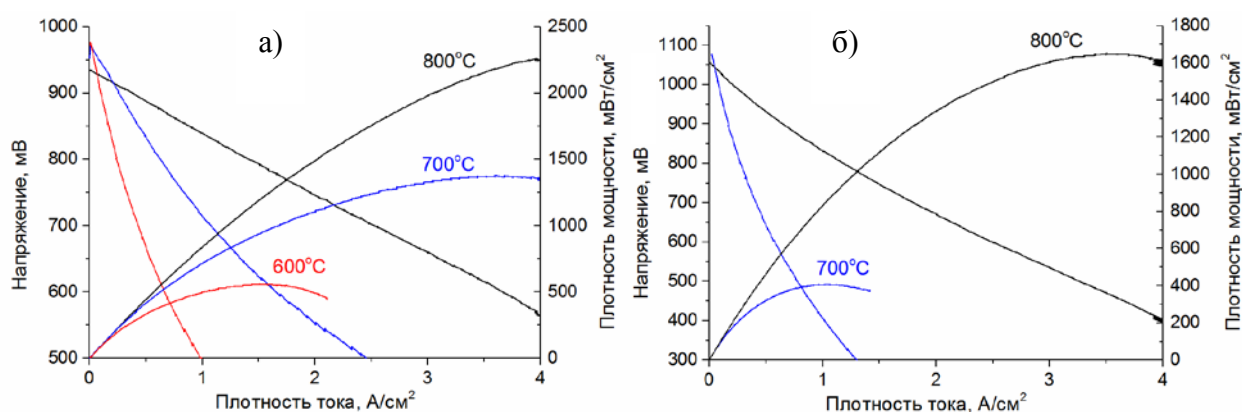


Рисунок 2. Вольтамперные характеристики TOTЭ с тонкопленочным GDC (а) и YSZ (б) электролитом.

При температурах 700 и 800°C плотность мощности TOTЭ с YSZ электролитом (рис. 2б) была значительно меньше (410 и 1650 мВт/см² соответственно), чем у топливного элемента с GDC электролитом несмотря на отсутствие электронной проводимости у YSZ электролита и высокие значения НРЦ (1,06-1,08 В).

Полученные значения плотности мощности TOTЭ с тонкопленочным GDC электролитом были сравнены с литературными данными (Таблица 1). Сравнение приведено для температуры 600°C, поскольку в найденных источниках TOTЭ не исследовались при температурах более 650°C.

**Сравнение характеристик ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции
с GDC электролитом при температуре 600°C**

Источник	Анод	Толщина GDC электролита (мкм) / метод нанесения	Катод	Максимальная плотность мощ- ности, мВт/см ²
[3]	Ni+Fe/GDC	15 мкм / drop coating method	LSC+GDC	400
[4]	NiO/GDC	4 мкм / spray method	LSCF	771
[5]	NiO/YSZ	3.3 мкм / spray pyrolysis	SSC+SDC	370
[6]	NiO/GDC	dip coating	LSCF	920
[7]	NiO/GDC	10 мкм / tape casting	LSCF+GDC	380
[8]	Ni+Fe/GDC	tape casting	LSCF+GDC	835
Данная работа	NiO/10ScCeSZ	3.2 мкм / магнетронное рас- пыление	LSC	560

Таблица 1 позволяет оценить влияние состава электродов, толщины и метода формирования электролита на характеристики ТОТЭ. По-видимому, для увеличения плотности мощности ТОТЭ с тонкопленочным GDC электролитом при температуре 600°C лучше использовать NiO/GDC анод и оптимизировать состав и структуру катода. Это позволит снизить поляризационные потери, которые преобладают при низких рабочих температурах.

Показано, что в диапазоне рабочих температур 600–800°C эффективность ТОТЭ с GDC электролитом выше, чем у аналогичного ТОТЭ с YSZ электролитом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-08-00411 А.

Литература

- [1] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, “Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria”, *Solid State Ion.*, vol.129, N1-4, pp.63-94 (2000).
- [2] J.L.M. Rupp, A. Infortuna, L.J. Gauckler, “Thermodynamic Stability of Gadolinia-Doped Ceria Thin Film Electrolytes for Micro-Solid Oxide Fuel Cells”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.90, N6, pp.1792-1797 (2007).
- [3] H.C. Park, A.V. Virkar, “Bimetallic (Ni-Fe) Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Gadolinia-Doped Ceria Electrolyte”, *J. Power Sources*, vol.186, pp.133-137 (2009).
- [4] C. Ding, H. Lin, K. Sato, T. Hashida, “A Simple, Rapid Spray Method for Preparing Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with GDC Electrolyte Thin Films”, *J. Membrane Sci.*, vol.350, pp.1-4 (2010).
- [5] R.P. Reolon, C.M. Halmenschlager, R. Neagu, C.F. Malfatti, C.P. Bergmann, “Electrochemical Performance of Gadolinia-Doped Ceria (CGO) Electrolyte Thin Films for ITSOFC Deposited by Spray Pyrolysis”, *J. Power Sources*, vol.261, pp.348-355 (2014).
- [6] X. Shao, W.D.A. Rickard, D. Dong, H. Dang, M. Saunders, A. Dodd, G. Parkinson, C. Li, “High Performance Anode with Dendritic Porous Structure for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol.43, pp.17849-17856 (2018).
- [7] V. Sivasankaran, L. Combemale, M.C. Pera, G. Caboche, “Initial Preparation and Characterization of Single Step Fabricated Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC)”, *Fuel Cells*, vol.14, N3, pp.533-536 (2014).
- [8] C.J. Fu, S.H. Chan, X.M. Ge, Q.L. Liu, G. Pasciak, “A Promising Ni-Fe Bimetallic Anode for Intermediate-Temperature SOFC Based on Gd-Doped Ceria Electrolyte”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol.36, pp.13727-13734 (2011).
- [9] A.A. Solov'yev, A.V. Shipilova, I.V. Ionov, A.N. Kovalchuk, S.V. Rabotkin, V.O. Oskirko, “Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC”, *J. Electron. Mater.*, vol.45, pp.3921-3928 (2016).

Металлогидридные материалы и устройства для водородного аккумулирования электроэнергии

Б.П. Тарасов

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

Metal hydride materials and devices for hydrogen energy storage

B.P. Tarasov

*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
142432, Chernogolovka, Moscow region, Acad. Semenov av. 1*

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

Одним из перспективных способов повышения эффективности работы возобновляемых источников электроэнергии (ВИЭ) является использование водорода в качестве энергоносителя. Тогда при избытке электроэнергии из ВИЭ электролизом воды производится водород, а 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 [1–3].

Большой проблемой при использовании водорода в качестве энергоносителя является его безопасное хранение и транспортировка. Способ хранения водорода в сжиженном состоянии не подходит для водородного аккумулирования электроэнергии 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 [4–6].

Металлогидридный способ хранения водорода основан на обратимой реакции водорода с металлами, сплавами, интерметаллическими соединениями (ИМС) и их композитами с графеноподобными материалами (ГПМ) (табл. 1, рис. 1) [4–7].

Таблица 1

Перспективные материалы для металлогидридного хранения водорода

Материалы	Состав	Рабочий диапазон температуры, °C	Количество водорода в гидридах, мас%
ИМС типа AB ₅	La(Ln)Ni ₅ , Ln = Ce, Mm	–50 – +50	1.5
ИМС типа AB	TiFe	–30 – +50	1.8
ИМС типа AB ₂	(Ti,Zr)(Mn,Cr) ₂	–30 – +50	2.0
ИМС типа AB ₃	La(Mg)Ni ₃	–50 – +50	1.8
ИМС типа A ₂ B	Mg ₂ Ni	250 – 300	3.6
	Ti ₂ Fe	0 – 500	3.0
Эвтектические сплавы	89Mg–11Ni	250 – 300	5.5
	Mg–La(Mm)–Ni	250 – 300	5.5
Металлы	Mg	300 – 350	7.6
	V	20 – 400	3.6
Композиты	Mg + 5 мас% C	300 – 350	7.3
	Mg + 5 мас% Ni	300 – 350	7.3
	Mg + 5 мас% ГПМ	250 – 300	7.3
	Mg + 5 мас% Ni/ГПМ	250 – 300	7.3

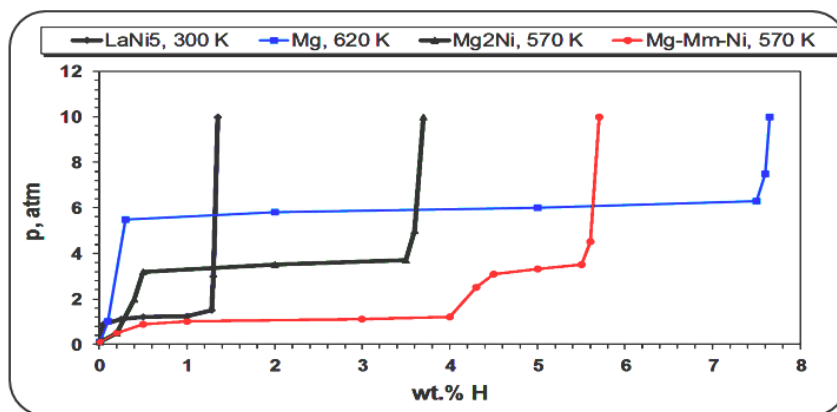


Рисунок 1. Примеры изотерм в системах металлическая фаза – водород

В ИПХФ РАН разработаны разные типы металлгидридных материалов (табл. 2) и аккумуляторов водорода многократного действия (рис. 2), способные без дополнительного охлаждения поглощать водород из электролизного генератора водорода и без дополнительного нагрева обеспечить питанием водород-воздушные топливные элементы с протонообменной мембраной [7, 9].

Таблица 1

Характеристики использованных в ИПХФ РАН для водородного аккумулирования электроэнергии металлгидридных материалов

Характеристики		Материал				
		LaNi ₅	La _{0.8} Ce _{0.2} Ni ₅	La _{0.5} Ce _{0.5} Ni ₅	Ti _{0.55} Zr _{0.45} (Cr,Mn,Fe,Ni) ₂	Ti _{0.65} Zr _{0.35} (Cr,Mn,Fe,Ni) ₂
Абсорбция H ₂ при 20 °С	P _{H2} , атм	5	10	40	15	50
	[H ₂], л/кг	160	160	130	160	150
Температура десорбции, °С	P _{H2} , 1 атм	18	–8	–30	–34	–60
	P _{H2} , 10 атм	77	52	24	42	–10



Рисунок 2. Разработанные в ИПХФ РАН металлгидридные аккумуляторы водорода

Созданная в ИПХФ РАН водородная система аккумулирования электроэнергии состоит из солнечных генераторов (2 панели Seraphim Blade SRP-280-BPB), электролизера с протонообменной мембраной (LNI Swissgas HG Pro 1500), генерирующего водород при избытке

электроэнергии, разработанной металлгидридной системы хранения водорода (табл. 2) и водород-воздушного топливного элемента (Ballard FCGen 1020ACS), где химическая энергия окисления водорода преобразуется в электрическую (рис. 3).

Водородные системы аккумулирования электроэнергии перспективны не только для повышения эффективности использования ВИЭ, но и для выравнивания суточного графика нагрузки в электросетях и сглаживания неравномерностей в графиках выработки и потребления электроэнергии, а также могут быть использованы как резервные источники электроэнергии [7–11].



Рисунок 3. Система аккумулирования электроэнергии с использованием водорода как энергоносителя.

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

Литература

- [1] R.M. Dell, D.A.J. Rand, “Energy storage – a Key Technology for Global Energy sustainability”, *J. Power Sources*, vol.100, pp.2-17 (2001).
- [2] Б.П. Тарасов, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, А.В. Сивак, А.М. Кашин, “Системы аккумулирования энергии”, *Альтер. энергетика и экология*, N22, pp.30-41 (2014).
- [3] S. Weitemeyer, D. Kleinhans, T. Vogt, C. Agert, “Integration of Renewable Energy Sources in Future Power Systems: The Role of Storage”, *Renew Energy*, vol.75, pp.14-20 (2015).
- [4] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь, “Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода”, *Рос. хим. журн.*, vol.L, N6, pp.34-48 (2006).
- [5] J. Bellosta von Colbe, J.-R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, et al., “Application of Hydrides in Hydrogen Storage and Compression: Achievements, Outlook and Perspectives”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.44, pp.7780-7808 (2019).
- [6] Y. Kojima, “Hydrogen Storage Materials for Hydrogen and Energy Carriers”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.44, pp.18179-18192 (2019).
- [7] B.P. Tarasov, “Metal-Hydride Accumulators and Generators of Hydrogen for Feeding Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.36, pp.1196-1199 (2011).
- [8] M.V. Lototsky, I. Tolj, L. Pickering, C. Sita, F. Barbir, V. Yartys, “The Use of Metal Hydrides in Fuel Cell Applications”, *Progr. Natur. Sci.: Mater. Int.*, vol.27, pp.3-20 (2017).
- [9] B.P. Tarasov, M.S. Bocharnikov, Yu.B. Yanenko, P.V. Fursikov, K.B. Minko, M.V. Lototsky, “Metal Hydride Hydrogen Compressors for Energy Storage Systems: Layout Features and Results of Long-Term Tests”, *J. Phys. Energy*, vol.2, N2, pp.1-10 (2020).
- [10] M. Hirscher, V.A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, R.C. Bowman, et al., “Materials for Hydrogen-Based Energy Storage – Past, Recent Progress and Future Outlook”, *J. Alloys Compd.*, vol.827, 153548 (2020).
- [11] B.P. Tarasov, P.V. Fursikov, A.A. Volodin, M.S. Bocharnikov, Y.Ya. Shimkus, A.M. Kashin, V.A. Yartys, S. Chidziva, S.Pasupathi, M.V. Lototsky, “Metal Hydride Hydrogen Storage and Compression Systems for Energy Storage Technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy*, in press (2020).

Технологические схемы и энергетическая эффективность энергоустановок на основе ТОТЭ

Л.Н. Хробостов, А.В. Зюнева

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607190, Саров, Нижегородская обл., пр. Мира, д.37

Flow sheet diagrams and energy efficiency of SOFC-based power plants

L.N. Khrobostov, A.V. Zyuneva

Center of Nuclear Physics Data (CNPД), VNIIEF, Mira Ave., 37, 607190 Sarov, Russia

Эффективность преобразования исходного топлива в электрическую энергию, доступную потребителю, характеризует коэффициент полезного действия (к.п.д.). энергоустановки. Для энергоустановок, процесс генерирования электрической энергии в которых сопровождается окислением исходного топлива, коэффициент полезного действия по электричеству $\eta_{\text{э}}^{\text{эу}}$ вычисляется по формуле:

$$\eta_{\text{э}}^{\text{эу}} = \frac{W_{\text{э}}}{q_{\text{ит}} \cdot m_{\text{ит}}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{э}}$ - полезная электрическая мощность;

$q_{\text{ит}}$ - низшая массовая теплота сгорания исходного топлива;

$m_{\text{ит}}$ - потребляемый массовый расход исходного топлива.

Для энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) формула (1) может быть записана в виде:

$$\eta_{\text{эу}} = \eta_{\text{БТЭ}} \cdot \eta_{\text{ТП}} \cdot \eta_{\text{СПЭ}} \cdot (1 - \xi), \quad (2)$$

$$\eta_{\text{БТЭ}} = \frac{W_{\text{БТЭ}}}{(m_{\text{H}_2} \cdot q_{\text{H}_2} + m_{\text{CO}} \cdot q_{\text{CO}} + m_{\text{CH}_4} \cdot q_{\text{CH}_4})}, \quad (3)$$

$$\eta_{\text{ТП}} = \frac{m_{\text{H}_2} \cdot q_{\text{H}_2} + m_{\text{CO}} \cdot q_{\text{CO}} + m_{\text{CH}_4} \cdot q_{\text{CH}_4}}{m_{\text{ит}} \cdot q_{\text{ит}}}, \quad (4)$$

$$\eta_{\text{СПЭ}} = \frac{W_{\text{СПЭ}}}{W_{\text{БТЭ}}}, \quad (5)$$

$$\xi = \frac{W_{\text{СПЭ}} - W_{\text{эу}}}{W_{\text{СПЭ}}}, \quad (6)$$

где $\eta_{\text{эу}}$, $\eta_{\text{БТЭ}}$, $\eta_{\text{ТП}}$, $\eta_{\text{СПЭ}}$ - к.п.д., соответственно, энергоустановки, батареи топливных элементов, системы подготовки топлива и системы преобразования электроэнергии;

ξ - относительное потребление электрической энергии на собственные нужды энергоустановки;

$W_{\text{БТЭ}}$, $W_{\text{СПЭ}}$, $W_{\text{эу}}$ - электрическая выходная мощность, соответственно, блока топливных элементов, системы преобразования электроэнергии и энергоустановки;

$m_{\text{ит}}$ - потребление исходного топлива;

m_{H_2} , m_{CO} , m_{CH_4} - подача на вход блока ТОТЭ (расход на выходе топливного процессора), соответственно, водорода, монооксида углерода и метана;

$q_{\text{ит}}$, q_{H_2} , q_{CO} , q_{CH_4} - низшая теплота сгорания, соответственно, исходного топлива, водорода, монооксида углерода и метана.

Коэффициент полезного действия энергоустановки является разнонаправленной характеристикой относительно: ресурса, стоимости, автономности, климатического исполнения, времени непрерывной необслуживаемой работы, надежности, массы, размеров энергоустановки. Соотношение между этими характеристиками определяется назначением конкретной энергоустановки. Поэтому имеет смысл сравнивать энергетическую эффективность энергоустановок, использующих разные виды преобразований энергии исходного топлива в электрическую энергию, одного назначения, имеющих близкие мощности и использующих одно исходное топливо.

Анализ публикаций показывает, что энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в диапазоне мощности до 1 МВт наряду с высокими экологическими показателями демонстрируют энергетическую эффективность, недостижимую как для традиционных энергоустановок на основе двигателей внутреннего сгорания и микротурбин, так и для энергоустановок, работающих на углеводородном топливе, на базе других видов топливных элементов. Наиболее ярко данное преимущество проявляется в энергоустановках мощностью до 100 кВт, так как, энергетическая эффективность энергоустановок на топливных элементах мало зависит от их мощности. Например, коэффициент полезного действия по электричеству энергоустановки мощностью 300 кВт компании Bloom Energy - 65%, энергоустановки мощностью 700 Вт компаний Aisin Seki/ Kyocera Corporation – 52%. (Топливо энергоустановок – природный/городской газ, режим работы - параллельно с сетью.)

Для генерирования электрической энергии блок ТОТЭ (модуль блоков ТОТЭ) должен быть интегрирован в энергоустановку, оборудование которой при пуске, работе и останове:

- поддерживает тепловые режимы ТОТЭ;
- подаёт и полностью либо частично преобразует исходное топливо в топливо, которое может использоваться ТОТЭ (как правило это синтез-газ – смесь H_2 , CO и CH_4);
- поддерживает необходимый состав газовой среды в камере анода при разогреве ТОТЭ до рабочих температур и охлаждении;
- производит очистку от пыли, нагревает и подает воздух в камеру катода;
- обеспечивает сопряжение ТОТЭ и нагрузки (сети) потребителя;
- реализует алгоритм автоматического управления.

Основные классификационные признаки для технологических схем энергоустановок на основе ТОТЭ:

1. Вид исходного топлива:

- водород (сжатый);
- водород, поступающий связанным с жидким органическим носителем;
- природный газ;
- сжиженный нефтяной газ;
- жидкое ископаемое углеводородное топливо (дизельное топливо, керосин, бензин);
- жидкие углеродосодержащие синтетические топлива;
- аммиак.

2. Давление реагентов:

- атмосферное;
- повышенное.

3. Способ подключения блоков (батарей) ТОТЭ по топливу и окислителю:

- параллельное;
- каскадное (параллельно-последовательное).

4. Источник окислителя при подготовке углеводородного топлива к подаче в ТОТЭ:

- вода из внешнего источника (паровая конверсия исходного топлива);

- регенерированная вода из отработавших анодных газов ТОТЭ (рециклирование воды из отработавших анодных газов и паровая конверсия);
- кислород воздуха (парциальное окисление исходного топлива);
- отработавшие анодные газы ТОТЭ (рециклирование отработавших анодных газов и пароуглекислотная конверсия);
- вода и кислород воздуха (автотермическая паровая конверсия);
- отработавшие анодные газы ТОТЭ и кислород воздуха (автотермическая пароуглекислотная конверсия);

5. Локализация процесса конверсии (получения газовой смеси для последующего электрохимического окисления на аноде ТОТЭ) исходного топлива:

- внешняя конверсия (источник тепла – окисление горючих компонентов отработавших анодных газов и/или исходного топлива);
- внутренняя непрямая конверсия (источник тепла – токообразующая реакция, риформинг проводится вне анодного пространства ТОТЭ);
- внутренняя прямая конверсия (источник тепла – тепло токообразующих реакций, риформинг проводится в анодном пространстве ТОТЭ);
- комбинация двух либо трех вариантов, упомянутых выше.

При разработке технологической схемы энергоустановки, как правило, стоит задача структурной и параметрической оптимизации с целью поиска вариантов, обеспечивающих достижение максимальной энергетической эффективности $\eta_{эу}$ при выполнении функциональных ограничений и ограничений на другие технико-экономические показатели энергоустановки. Перечисленные в пунктах 3-5 основные классификационные признаки демонстрируют широкие возможности для структурной оптимизации технологических схем энергоустановок на основе ТОТЭ.

Авторами проведены оценки энергетической эффективности энергоустановки на основе ТОТЭ, работающей на метане, при варьировании: способа подключения блоков ТОТЭ по топливу и окислителю, источника окислителя при конверсии исходного топлива в синтез-газ, локализации конверсии исходного топлива. Для технологической схемы с параллельным подключением блоков ТОТЭ, анодным рециклом отработавших анодных газов и сочетанием внешней и прямой внутренней конверсии выполнены оценки энергетической эффективности при использовании в качестве исходного топлива метана, сжатого водорода, диметилового эфира и смеси пропана и бутана (1:1).

Выводы:

1. Для достижения максимальной энергетической эффективности энергоустановки на основе ТОТЭ, работающей в режиме электрогенерации, должен использоваться рецикл отработавшего анодного газа, тепловая интеграция батареи ТОТЭ и конвертора исходного топлива, каскадное подключение блоков по окислителю, должны быть минимизированы тепловые потери и падение давления в устройствах энергоустановки.

2. Электрический к.п.д. энергоустановок на основе ТОТЭ может значительно превосходить к.п.д. батареи ТОТЭ при рекуперации тепла токообразующей реакции для конверсии исходного углеводородного топлива.

3. Наибольшая энергетическая эффективность, превышающая энергетическую эффективность при работе энергоустановки на основе ТОТЭ на сжатом водороде, достигается при работе на метане.

Транспортные свойства мембранных материалов для альтернативной энергетики

А.Б. Ярославцев

¹*ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.31*

²*НИУ “Высшая школа экономики”, 119991, Москва, ул. Вавилова, д.7*

Transport properties of membrane materials for alternative energy

A.B. Yaroslavtsev

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

²*National Research University “Higher School of Economics,” Moscow, 119991, Vavilova str.7*

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

В современной водородной энергетике используются совершенно различные типы мембран, таких как ионообменные (твердополимерные) для низкотемпературных топливных элементов (ТПТЭ), керамические – для высокотемпературных (ТОТЭ), на основе кислых солей для области средних температур и даже металлические – для очистки водорода. В данном докладе будут преимущественно рассмотрены транспортные свойства полимерных ионообменных мембран.

Ионообменные мембраны широко используются в химических источниках энергии, включая топливные элементы, окислительно-восстановительные батареи, устройства обратного диализа и литий-ионные батареи. Общие требования к ним - высокая ионная проводимость и селективность процессов переноса [1]. Понижение селективности в различных устройствах может определяться разными процессами. Для топливных элементов это, прежде всего, газопроницаемость или проницаемость по метанолу, которая приводит к переносу топлива и окислителя без выделения электроэнергии (кроссовер), для большинства других устройств – перенос ионов с зарядом противоположным основному типу носителей (коионов). Селективный перенос противоионов в мембранах преимущественно протекает в тонком дебаевском слое, локализованном около стенок пор. Несмотря на существенную разницу в природе частиц, неселективный перенос обычно осуществляется достаточно близкими путями, поскольку и коионы и неполярные молекулы топлива или кислорода вытесняются из дебаевского слоя и перемещаются в так называемом «электронейтральном» растворе, расположенном в центре пор [2].

Гомогенные перфторированные мембраны имеют наилучшее сочетание транспортных свойств. Однако их использование ограничено высокой стоимостью. Появившееся в последнее время большое разнообразие мембран с различной ионообменной емкостью позволяет сопоставить свойства мембран, существенно различающихся по влагосодержанию, размеру пор и соединяющих их каналов. С уменьшением ионообменной емкости от 1.35 до 0.51 мг-экв/г протонная проводимость мембран, контактирующих с водой, понижается на два порядка. При относительной влажности 32% проводимость этих мембран понижается уже на 5 порядков. Для проницаемости мембран по кислороду в целом характерна подобная зависимость. Однако масштабы понижения газопроницаемости оказываются гораздо меньше [3].

Более дешевые гетерогенные мембраны, формируемые из ионообменного материала и связующего (в наиболее распространенных мембранах это полистиролсульфат и полиэтилен). Они, как правило, менее селективны из-за наличия вторичной пористой структуры с

большим размером пор. Это определяет обширный поиск новых материалов с повышенной селективностью и разработку методов улучшения свойств существующих мембран. Хороший пример мембран близкого к гетерогенному составу с повышенной селективностью представляют привитые мембраны, полученные прививкой полистирола к облученным пленкам полимеров различного состава с последующим его сульфированием [4]. В этом случае формирование полистирола происходит внутри плотной пленки и не приводит к формированию вторичных пор и понижению селективности. Состав привитых мембран практически идентичен составу некоторых гетерогенных, но они более избирательны. Показана их высокая эффективность при выработке энергии с использованием обратного электролиза [4].

Проводимость и селективность ионообменных мембран может быть улучшена путем их модификации за счет включения наночастиц. Для объяснения этого явления была предложена модель «ограниченной эластичности стенок пор мембран». Образование наночастиц в порах мембраны приводит к смещению «электронейтрального» раствора из центра пор и может сопровождаться увеличением их селективности. Поэтому для ряда гибридных мембран характерно снижение переноса коионов, молекул метанола и газов. Селективность может быть повышена за счет модификации катионообменных мембран наночастицами с кислой поверхностью. Более того, увеличение проводимости гибридных мембран при низкой влажности является значительным преимуществом для их использования в топливных элементах. В то же время стоит отметить, что при такой модификации чаще всего сохраняется тенденция к антагонизму между проводимостью и селективностью. Наиболее часто улучшая один из этих параметров, мы ухудшаем другой [5]. Существует и ряд других методов улучшения селективности ионообменных мембран, среди которых можно отметить сшивку, замену функциональных групп, модификацию поверхности и др. [2].

Ионообменные мембраны в литиевой форме, интеркалированные апротонными растворителями, могут также успешно использоваться в литий-ионных аккумуляторах и сделать их более безопасными [6].

This work was supported by Russian Science Foundation (project no. 17-79-30054) and IGIC RAS state assignment.

Литература

- [1] A.B. Yaroslavl'tsev, I.A. Stenina, D.V. Goluben'ko "Membrane materials for energy production and storage." *Pure Appl. Chem.*, vol.92, N7, 1147–1157 (2020).
- [2] I. Stenina, D. Goluben'ko, V. Nikonen'ko, A. Yaroslavl'tsev "Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement." *Int. J. Mol. Sci.*, vol.21, N5517 (2020).
- [3] I.A. Prikh'no, E.Yu. Safronova, I.A. Stenina, P.A. Yurova, A.B. Yaroslavl'tsev "Dependence of the Transport Properties of Perfluorinated Sulfonated Cation-Exchange Membranes on Ion-Exchange Capacity." *Membranes and Membrane Technologies*, vol.2, N4, 265–271 (2020).
- [4] D.V. Goluben'ko, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavl'tsev "Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene." *Separation Purification Tec.*, vol.207, 329–335 (2018).
- [5] D.V. Goluben'ko, R.R. Shaydullin, A.B. Yaroslavl'tsev "Improving the conductivity and permselectivity of ion-exchange membranes by introduction of inorganic oxide nanoparticles: impact of acid-base properties." *Colloid and Polymer Science*. vol.297, N5, 741-748 (2019).
- [6] D.Yu. Voropaeva, S.A. Novikova, A.B. Yaroslavl'tsev "Polymer electrolytes for lithium-and sodium-ion Batteries". *Russ. Chem. Rev.*, vol.89, N10, 1132-1155 (2020).

Применение высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) для изучения электрохимических процессов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и функциональных характеристик их компонентов

**Д.А.Агарков^{1,2,3}, И.Н.Бурмистров^{1,2,3}, Г.М.Кораблева^{1,3}, Е.Е.Ломонова³, А.А.Максимов¹,
А.А.Соловьев^{2,4}, И.И.Тартаковский^{1,5}, В.В.Хартон¹, С.И.Бредихин^{1,2,3}**

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

²МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

³ИОФ РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

⁴ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, Академический пр-кт., 2/3

⁵НИУ ВШЭ, 101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 20

Application of high-temperature Raman spectroscopy (RS) for studies of electrochemical processes in solid oxide fuel cells (SOFCs) and functional properties of their components

**D.A.Agarkov^{1,2,3}, I.N.Burmistrov^{1,2,3}, G.M.Korableva^{1,3}, E.E.Lomonova³, A.A.Maksimov¹,
A.A.Solovyev^{2,4}, I.I.Tartakovskii^{1,5}, V.V.Kharton¹, S.I.Bredikhin^{1,2,3}**

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

²Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per., 9

³A.M. Prokhorov General Physics Institute Russian Academy of Sciences,
119991, Moscow, Vavilova str., d. 38

⁴Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
634055, Tomsk, Akademicheskaya ave, 2/3

⁵National Research University Higher School of Economics,
101000, Moscow, Myasnitskaya str., 20

e-mail: agarkov@issp.ac.ru

Энергетические установки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в последнее время получают всё большее распространение в качестве источников электроэнергии и высокопотенциального тепла из химической энергии окисления водорода и газообразных углеводородных топлив. Это связано, в первую очередь, с их рекордным КПД (50-60%), мультитопливностью, бесшумностью, высокими сроком службы и межсервисным интервалом, экологичностью, а также модульностью конструкции. Эффективность ТОТЭ напрямую определяется характеристиками электродов, оптимизация которых напрямую связана с изучением механизмов электрохимических токогенерирующих реакций, которые протекают на них. Такие исследования затруднены высокой рабочей температурой ТОТЭ, высокими токовыми нагрузками, а также агрессивными газовыми средами. Перспективным методом исследования является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) в рабочих условиях ТОТЭ.

В ИФТТ РАН создана комбинированная экспериментальная методика и установка, объединяющая возможности традиционных электрохимических методов (изучение вольтамперных характеристик, импедансная спектроскопия, хронопотенциометрия), а также высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света [1,2]. С целью прямого изучения процессов, протекающих в электрохимически активной зоне, была разработана

специальная геометрия образцов на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника с противоэлектродом специальной торообразной формы [3].

С применением данной комбинированной методики и специальной геометрии образцов в предыдущих работах были проведены исследования кинетики восстановления и морфологических изменения никеля в композиционных анодах ТОТЭ [2]. Было показано, что первый цикл восстановления существенно отличается от последующих как начальной задержкой, так и общим временем прохождения процесса. Исследования методом СЭМ показали, что эти изменения связаны с кардинальным морфологическим перестроением, проходящим во время первого цикла восстановления: размер зерна оксида никеля существенно снижается по сравнению с исходным. Для модельных ТОТЭ, исследованных в режиме открытой цепи [4], было показано, что после первичной микроструктурной перестройки при окислительно-восстановительном цикле поведение стандартных керметных анодов в проточной атмосфере H_2-N_2 можно описать с помощью классической модели Аврами.

Также было исследовано влияние состава топливной смеси на спектр КРС, получаемый с внутреннего интерфейса в режиме токовой нагрузки [5], а также была изучена корреляций полученных данных с напряжением на ячейке. Было показано, что соответствующие механизмы, определяющие кинетику реакции, могут быть связаны с переносом ионов через интерфейс GDC | YSZ. Последующие этапы, ограничивающие скорость, такие как электрохимическое окисление водорода в слое Ni-GDC, не поддаются обнаружению для тестируемой геометрии из-за ограниченной глубины проникновения лазерного луча.

С применением методики “*in-situ*” КРС были проведены сравнительные исследования модельных ТОТЭ с поддерживающей анодной подложкой (ASC) и поддерживающей мембраной твердого электролита (ESC) [6].

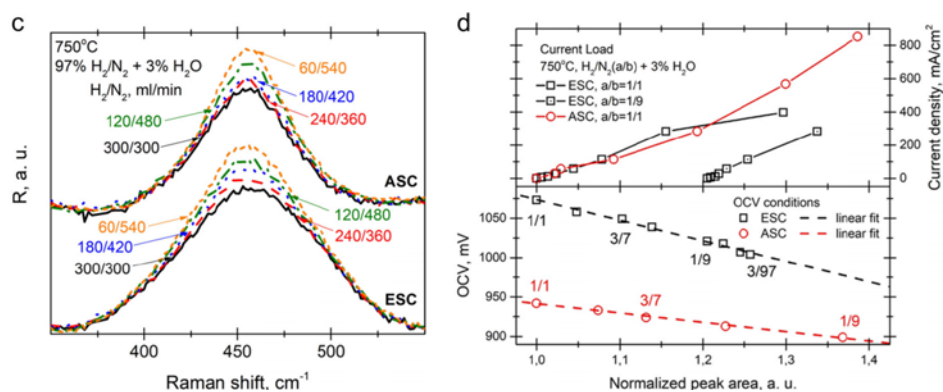


Рисунок 1. Результат выделения линии 460 см^{-1} из рамановских спектров в зависимости от состава топливной смеси, зависимость напряжения открытой цепи и плотности тока от нормированной площади пика

Было показано, что добавление индикаторного слоя GDC дает возможность провести *in-situ* исследование химического потенциала кислорода на внутреннем интерфейсе анод | электролит в зависимости от токовой нагрузки или состава топливной смеси, но двухслойный тонкопленочный электролит GDC/YSZ демонстрирует наличие электронных или газовых утечек из-за низкой стабильности в восстановительной атмосфере. Несмотря на значительно более низкое внутреннее сопротивление по сравнению с ESC, качество тонкопленочной мембраны ASC сильно ограничивает исследования в зависимости от рабочей температуры, токовой нагрузки и состава топлива. При этом применение тонкопленочных мембран существенно снижает влияние 8YSZ на спектры КРС внутреннего интерфейса анод | электролит. После постобработки и нормализации полученные КР-спектры показывают аналогичное влияние токовой нагрузки или содержания водорода в топливной газовой смеси на площадь пика GDC (460 см^{-1}). Линейная зависимость напряжения открытой цепи от

площади пика 460 см^{-1} позволяет оценить связь между изменениями площади пика и эволюцией химического потенциала кислорода на анодном электроде при токовой нагрузке (рисунок 1). Сравнительный анализ анодного импеданса при различных топливных смесях позволяет предположить, что спектроскопические измерения внутренних границ раздела дают прямую информацию о вкладе реакции окисления топлива в общие потери на ТОТЭ.

Помимо исследований полных топливных элементов высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света применяется для изучения структуры монокристаллических образцов анионных проводников [7], в том числе при рабочей температуре ТОТЭ [8]. Высокотемпературная спектроскопия КРС позволяет получать дополнительную информацию о микроструктуре образцов как при комнатной температуре, так и при рабочей, где большинство других методов исследования не позволяют проводить исследования.

Отдельно следует отметить, что новая комбинированная методика применяется для исследований других компонентов высокотемпературных электрохимических устройств: герметизирующих стекол [9] для ТОТЭ, а также оптических стекол [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714, уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279) о предоставлении гранта в форме субсидии.

Литература

- [1] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov et al. "Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes by in-situ Raman Spectroscopy", *ECS Trans.*, vol.68, iss.1, pp.2093-2103 (2015).
- [2] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii et al. "Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman scattering technique", *Russ. J. Electrochem.*, vol.52, no.7, pp.600-605 (2016).
- [3] Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин, В.В. Кведер «Мембранно-электродный блок ТОТЭ», Патент на полезную модель, 161095 (2016).
- [4] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov et al. "In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte", *Solid State Ionics*, vol.302, pp.133-137 (2017).
- [5] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov et al. "In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria-containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte", *Solid State Ionics*, vol.319C, pp.125-129 (2018).
- [6] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva et al. "Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes" *Solid State Ionics*, vol.344, p.115091 (2020).
- [7] D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin et al. "Phase composition, structure and properties of scandia stabilized zirconia solid solution crystals co-doped with yttria or ytterbia grown by directional melt crystallization", *Solid State Ionics*, vol.346, p.115218 (2020).
- [8] D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredihin et al. "Influence of the yttria dopant on the structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{0.91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0-0.02$) crystals", *Russ. Microelectron.*, vol.45, no.8-9, pp.625-636 (2016).
- [9] A. Allu et al. "Understanding the Formation of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ in Melilite Based Glass-Ceramics: Combined Diffraction and Spectroscopic Studies", *ACS Omega*, vol.2, pp.6233-6243 (2017).
- [10] M.K. Kokila et al. "Compositional Dependence of Red Photoluminescence of Eu^{3+} Ions in Lead and Bismuth Containing Borate Glasses", *Solid State Sciences*, vol.107, p.106360 (2020).

Несущие двухслойные анодные подложки для планарных ТОТЭ: технология производства и электрохимические характеристики топливных элементов

**Е.А.Агаркова^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, О.Ю.Задорожная³, А.В.Шипилова⁴, А.А.Соловьев⁴,
Ю.К.Непочатов³, С.И.Бредихин^{1,2}**

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

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

³*АО «НЭВЗ-Керамикс», 630049, Новосибирск, пр. Красный, д. 220*

⁴*Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, д. 2/3*

Bi-layer anode supports for planar SOFC: fabrication technology and electrical properties

**E.A.Agarkova^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, O.Yu.Zadorozhnaya³, A.V.Shipilova⁴, A.A.Solovyev⁴,
Yu.K.Nepochatov³, S.I.Bredikhin^{1,2}**

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy lane, 9*

³*«NEVZ-Ceramics» JSC, 630049, Novosibirsk, prosp. Krasnyj, 220*

⁴*Institute of High Current Electronics of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
634055, Tomsk, Akademicheskoy Ave., 2/3*

e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Анод-поддерживающие твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) планарной конструкции – перспективные среднетемпературные топливные элементы (ТЭ). Основные конструкционные элементы: пористая подложка толщиной 300-500 мкм – анод, тонкий газоплотный электролит толщиной 2-10 мкм, пористый катодный электрод.

При изготовлении такого типа ТЭ основные сложности – изготовление прочной двухслойной анодной подложки с переменной пористостью, изготовление газоплотного слоя электролита на большой площади поверхности анодной подложки.

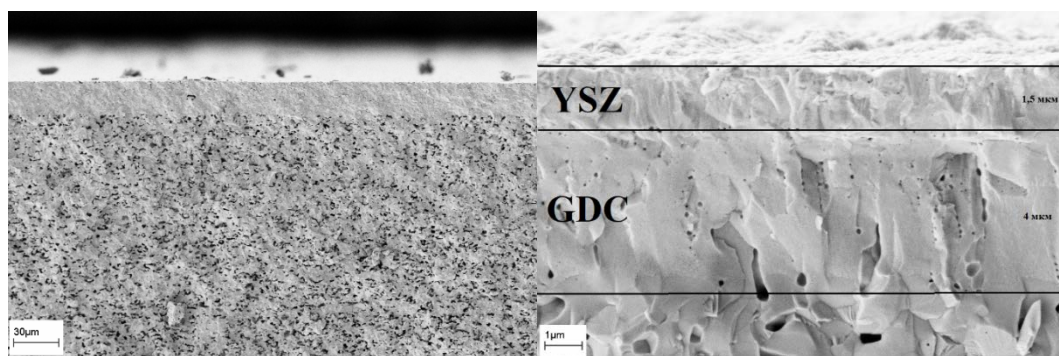
В работе [1] методом пленочного литья были изготовлены однослойные анодные подложки, было проведено исследование зависимости их механических характеристик от состава суспензии (количества порообразователя). Было выявлено, что для получения прочных газопроницаемых подложек, оптимальное содержание рисового крахмала в суспензии – 10 масс.%, температура обжига пластин – 1350 °С.

В данной работе методом пленочного литья были изготовлены двухслойные анодные подложки, состоящие из пористого токосъемного слоя (ТА) толщиной 390-410 мкм и плотного функционального слоя (ФА) толщиной 20-25 мкм (рис.1).

Тонкий газоплотный двухслойный электролит 8YSZ/GDC был нанесен методом реактивного импульсного двойного магнетронного напыления (рис. 2). Для напыления использовались металлические мишени Zr-Y (85:15 ат.%) и Ce-Gd (90:10 ат.%) производства ООО «Гирмет» (Москва, Россия), размером 100×300 мм с чистотой 99.5%. Напыление производилось в атмосфере смеси Ag/O₂ при рабочем давлении 0,2 Па. Напряжение разряда 2 кВ, ток разряда 100 мА. Скорость осаждения пленок YSZ и GDC составляла 0,72 и 2 мкм/ч, соответственно.

Мощностные и вольтамперные характеристики были изучены при температурах 800, 750, 700 °С при потоках водорода – 50 мл/мин, воздуха – 450 мл/мин. На рисунке 2(а) видно, что во всех трех случаях напряжение открытой цепи составляло более 1 В, что свидетельствует о

достаточно высоком качестве слоев электролита, обеспечивающем низкий уровень газовых и зарядовых утечек.

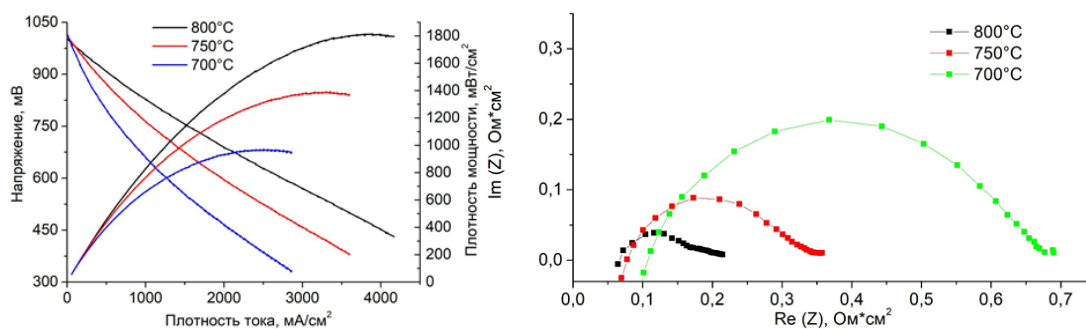


а

б

Рисунок 1. Микроскопическое изображение поперечного сечения (а) двухслойной анодной подложки, (б) двухслойного электролита на анодной подложке

Максимальная плотность снимаемой мощности достигает 1.8 Вт/см^2 при 800°C , что свидетельствует о крайне низком значении внутреннего сопротивления изготовленных модельных ТОТЭ. Стоит отметить, что понижение рабочей температуры до 700°C приводит к снижению плотности мощности почти в 2 раза (0.96 Вт/см^2). Из годографов импедансных спектров (рис. 2б) видно, что снижение характеристик изготовленных анод-поддерживающих ТОТЭ преимущественно обусловлено ростом вклада электродных процессов во внутреннее сопротивление элемента. Поляризационная часть сопротивления увеличивается более чем в 5 раз при понижении температуры на 100°C и составляет более $0.55 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. В то же время, вклад омических потерь меняется незначительно и не превышает $0.1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ даже при 700°C .



а

б

Рисунок 2. (а) вольтамперные и мощностные характеристики, (б) годографы импедансных спектров, полученные при 700 , 750 и 800°C

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90194.

Литература

- [1] Е.А. Агаркова, О.Ю. Задорожная, И.Н. Бурмистров, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин, «Влияние состава и свойств исходных материалов на структурные и механические характеристики несущих анодных подложек для ТОТЭ планарной геометрии», *сборник тезисов шестой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»*, С.176-178 (2019).

Каталитические превращения диметоксиметана в водородсодержащий газ для питания топливных элементов

С.Д.Бадмаев^{1,2}, В.А.Собянин¹

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

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

Catalytic conversion of dimethoxymethane to hydrogen-rich gas for fuel cells feeding

S.D.Badmaev^{1,2}, V.A.Sobyenin¹

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

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

e-mail: sukhe@catalysis.ru

Энергоустановки на базе топливных элементов рассматриваются как альтернативные и экологически чистые источники электрической энергии для применения в различных областях человеческой жизнедеятельности – жилищно-коммунальное хозяйство, автомобильный транспорт, электроника и т.д. Топливом для таких энергоустановок является чистый водород или водородсодержащий газ, который может быть получен, например, посредством каталитической конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений.

В частности, получение водородсодержащего газа из синтетических кислородсодержащих органических соединений, таких как метанол и диметиловый эфир (ДМЭ) для питания топливных элементов уже длительное время привлекает значительное внимание исследователей и инженеров [1]. Показано, что метанол и ДМЭ, в отличие от углеводородов, могут легко и селективно конвертироваться в водородсодержащий газ при относительно низкой температуре (250–350 °С). Предложены эффективные катализаторы конверсии метанола и ДМЭ, и на их основе созданы «топливные процессоры» – генераторы водородсодержащего газа.

Диметоксиметан (ДММ), также как метанол и ДМЭ, относится к легко синтезируемым кислородсодержащим соединениям химии C1. Он является коррозионно инертным, нетоксичным соединением, которое легко хранится и находит много различных применений. В докладе обсуждается целесообразность реализации каталитических процессов конверсии ДММ в водородсодержащий газ для питания топливных элементов.

Полученные результаты свидетельствуют о:

- перспективности получения по реакции паровой конверсии ДММ на бифункциональном катализаторе CuO-ZnO/Al₂O₃ водородсодержащего газа с низким содержанием монооксида углерода. Эти катализаторы при атмосферном давлении, температуре ~300 °С, скорости потока реакционной смеси 10000 ч⁻¹ и мольном отношении H₂O/ДММ = 5 обеспечивают полную конверсию ДММ, производительность по водороду ~15 л H₂/(Г_{кат} · ч) и концентрацию СО в получаемом водородсодержащем газе ~1 об.% (Рисунок 1). Последнее обстоятельство является важным, поскольку упрощает схему получения водородсодержащего газа для топливных элементов с требуемой чистотой в отношении содержания СО. Действительно, получаемый при протекании паровой конверсии ДММ водородсодержащий газ без какой-либо очистки от СО можно непосредственно использовать

для питания высокотемпературных топливных элементов с полимерным протон-проводящим электролитом [2];

- возможности реализации реакции парциального окисления ДММ воздухом на катализаторах, содержащих благородные металлы. В частности, Pt/CeO₂-ZrO₂ катализатор обеспечивает почти полную конверсию ДММ, производительность и концентрацию по синтез-газу (H₂ + CO) ~10 л/(г_{кат} · ч) и ~60 об.%, соответственно, при атмосферном давлении, температуре ~400 °С, скорости потока реакционной смеси 10000 ч⁻¹ и составе реакционной смеси воздух:ДММ=5:2 (Рисунок 2). Можно считать, что этот катализатор является достаточно эффективным для парциального окисления ДММ воздухом и вполне перспективным для разработки топливного процессора получения синтез-газ, пригодного для питания твердооксидных топливных элементов [3].

ТАКИМ ОБРАЗОМ, ДИМЕТОКСИМЕТАН, ТАКЖЕ КАК МЕТАНОЛ И ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР, ЯВЛЯЕТСЯ ВЕСЬМА ПЕРСПЕКТИВНЫМ СЫРЬЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

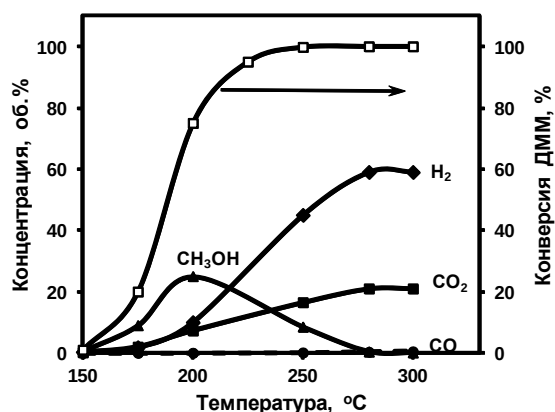


Рисунок 1. Температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации продуктов при протекании паровой конверсии ДММ на катализаторе 10 вес.% CuO – 10 вес. % ZnO/Al₂O₃

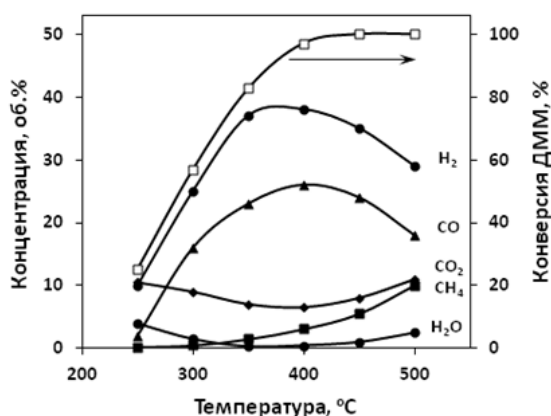


Рисунок 2. Температурные зависимости конверсии ДММ и концентрации продуктов при протекании парциального окисления ДММ воздухом на 1,9 вес.% Pt/CeO₂-ZrO₂ катализаторе

Благодарность.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-79-30071).

Литература

- [1] D. Li, X Li, J. Gong «Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects», *Chem. Rev.*, vol.116, 11529-1165, (2016).
- [2] S. Badmaev, V. Sobyenin «Steam reforming of dimethoxymethane to hydrogen-rich gas over bifunctional CuO-ZnO/Al₂O₃ catalyst-coated FeCrAl wire mesh», *Catalysis Today*, vol.348, N4, 9-14, (2020).
- [3] S. Badmaev, N. Akhmetov, V. Sobyenin «Partial oxidation of dimethoxymethane to syngas over supported noble metal catalysts», *Topics in Catalysis*, vol.63, 196-202, (2020).

Интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса для металлгидридных источников тока

**А.А.Володин¹, П.В.Фурсиков¹, А.А.Арбузов¹, В.Н.Фокин¹, Э.Э.Фокина¹, В.А.Яртыс²,
М.В.Лотоцкий³, Б.П.Тарасов¹**

¹*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Семенова, 1*

²*Institute for Energy Technology, P.O. Box 40, Kjeller, NO-2027, Norway*

³*University of the Western Cape, Bellville, 7535, South Africa*

Intermetallic compounds with a Laves phase structure for metal hydride power sources

**A.A.Volodin¹, P.V.Fursikov¹, A.A.Arbuzov¹, V.N.Fokin¹, E.E.Fokina¹,
V.A.Yartys², M.V. Lototsky³, B.P.Tarasov¹**

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432, Russia*

²*Institute for Energy Technology, P.O. Box 40, Kjeller, NO-2027, Norway*

³*University of the Western Cape, Bellville, 7535, South Africa*

e-mail: alexvol@icp.ac.ru

Современные металлгидридные источники тока считаются надежными и безопасными в эксплуатации, они обладают относительно высокой энергоэффективностью и низкой себестоимостью [1]. Интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса демонстрируют высокие емкостные характеристики и циклическую стабильность, что делает их перспективными материалами для разработки высокоэффективных электродов металлгидридных источников тока. Кроме того, эти соединения образуют самую многочисленную группу гидридов, используемых для хранения газообразного водорода. Благодаря сбалансированному строению кристаллическая решетка таких интерметаллидов сохраняет свою симметрию неизменной во время сорбции-десорбции водорода, а ее объем изменяется незначительно, что существенно снижает гистерезис между давлениями поглощения и десорбции водорода, а также перенапряжение заряда и разряда металлгидридного электрода. Меньший гистерезис способствует снижению потерь энергии и повышению энергоэффективности данных интерметаллидов. Одной из ключевых проблем использования интерметаллидов со структурой фаз Лавеса является длительный процесс активации. Данную проблему можно решить введением в состав интерметаллида различных добавок, например La и Ni.

Наиболее распространенными типами фаз Лавеса, которые подходят для обратимого хранения водорода и электрохимических приложений являются гексагональный C14 (тип MgZn_2) и кубический C15 (тип MgCu_2). Как правило, в реальных интерметаллидах присутствуют обе фазы в разных соотношениях. Интерметаллиды с преобладанием C14 фазы демонстрируют более высокие емкостные характеристики и циклическую стабильность, однако, C15 фаза значительно раньше начинает взаимодействовать с водородом, что обеспечивает лучшее быстроедействие системы в целом. В связи с чем, многие исследования направлены на оптимизацию состава интерметаллидов, изучение влияния различных добавок и смесей интерметаллических соединений, а также разработку методов их активации для увеличения емкости и улучшения кинетики аккумуляторов водорода и электродов металлгидридных источников тока.

В настоящем докладе обсуждаются результаты исследований интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса, влиянию добавок лантана, а также стехиометрического состава интерметаллидов на основе $\text{Ti-Zr}(\text{Ni-Mn-V-Fe})_{2\pm x}$ для металлгидридных источников тока.

Добавка лантана к интерметаллидам

Интерметаллид состава $\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{La}_{0.03}\text{Ni}_{1.2}\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.12}\text{Fe}_{0.12}$ был получен электродуговой плавкой с последующим отжигом. Методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано, что отоженный интерметаллид содержит основную C15 фазу и следовое количество (~ 1 мас.%) орторомбического интерметаллида LaNi . При комнатной температуре интерметаллид имеет близкое к 1 атм. плато абсорбции-десорбции водорода и низкое значение гистерезиса. Обратимая водородсорбционная емкость составила 1.54 мас.%. Электроды с исследуемым сплавом быстро активируются и выходят на максимальную емкость (370 мАч/г при плотности тока 100 мА/г) уже к четвертому циклу заряда-разряда. При увеличении плотности тока разряда в 10 раз (1000 мА/г) емкость электродов составляет 246 мАч/г (65%). После 100 циклов заряда-разряда при 300 мА/г (C-rate 1C) сплав сохраняет свыше 90% от начальной емкости. На электрохимическое поведение сплава существенное влияние оказывает вторичная фаза LaNi , которая действует как инициатор процессов сорбции-десорбции водорода, как в газовой фазе, так и в водном электролите. Дополнительный отжиг литого сплава способствует более однородному распределению фаз в объеме интерметаллида, повышая тем самым кинетику гидрирования и циклическую стабильность.

Стехиометрический состав интерметаллидов

Исследовано влияние стехиометрического состава интерметаллидов $\text{A}(\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{La}_{0.03})\text{B}(\text{Ni}_{1.097-1.184}\text{Mn}_{0.64-0.69}\text{V}_{0.11-0.119}\text{Fe}_{0.11-0.119})$ путем изменения отношения В/А в композициях $\text{AB}_{1.90}$, $\text{AB}_{1.95}$, $\text{AB}_{2.0}$ и $\text{AB}_{2.08}$. значительное увеличение разрядной емкости было достигнуто путем смещения состава с гиперстехиометрического $\text{AB}_{2.08}$ (420 мАч/г) на гипостехиометрические интерметаллиды $\text{AB}_{1.90}$ и $\text{AB}_{1.95}$ (495 мАч/г). Увеличение отношения В/А (1.9; 1.95 и 2.0) увеличивает равновесное давление десорбции водорода с 0.3 до 0.4 и 0.8 бар H_2 при 293 К, в то время как это изменение в составе сплавов лишь незначительно влияет на энтальпию десорбции водорода, причем все значения находятся в узком интервале между 34.0 и 35.2 кДж/моль H_2 .

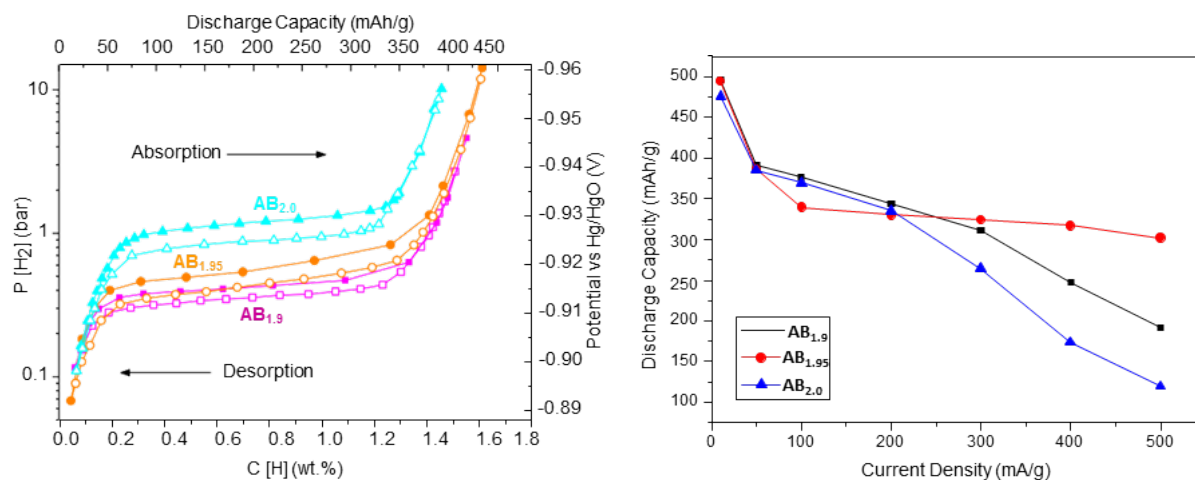


Рисунок – PC изотермы (слева) и емкость электродов при разных плотностях тока (справа) для исследуемых интерметаллидов $\text{AB}_{1.90}$, $\text{AB}_{1.95}$ и $\text{AB}_{2.0}$

Таким образом, снижение стабильности гидридов связано с увеличением изменения энтропии во время фазового превращения, которое изменяется с 107.67 до 113.33 и 116.61 Дж/К·моль H_2 , соответственно. Кроме того, критическая температура также непрерывно уменьшается с 386 до 370 и 366 К, в то время как потери энергии гистерезиса увеличиваются с 333 до 715 и 785 Дж/моль, соответственно. Для интерметаллида $AB_{1.95}$ была достигнута высокая емкость разряда, приближающаяся к 500 мАч/г. С увеличением плотности тока от 100 до 500 мА/г разрядная емкость электрода поддерживалась на уровне 80% от максимальной с незначительным снижением. Все исследуемые интерметаллиды демонстрируют хорошую циклическую стабильность. Емкость электродов после 500 циклов заряда-разряда при плотности тока 300 мА/г составила 45% от начальной емкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (Соглашение № 14.613.21.0087, уникальный идентификатор RFMEFI61318X0087).

Литература

- [1] M.A. Hannan, M.M. Hoque, A. Mohamed, A. Ayob «Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges», *Renew. Sustainable Energy Rev.*, vol.69, 771–789, (2017).
- [2] А.А. Володин, А.А. Бельмесов, В.Б. Мурзин, П.В. Фурсиков, А.Д. Золотаренко, Б.П. Тарасов «Электропроводящие композиты на основе оксида титана и углеродных нанотрубок», *Неорг. матер.*, т49, №7, 702–708, (2013).
- [3] А.А. Володин, П.В.Фурсиков, А.А.Бельмесов, Ю.М.Шульга, И.И.Ходос, Б.П.Тарасов «Электропроводность композитов на основе оксида лантана с добавками углеродных нановолокон», *Неорг. матер.*, т50, №7, 726–734, (2014).
- [4] В.Б. Сон, А.А. Володин, Р.В. Денис, В.А. Яртысь, Б.П. Тарасов «Водородсорбционные и электрохимические свойства интерметаллических соединений La_2MgNi_9 и $La_{1.9}Mg_{1.1}Ni_9$ », *Изв. АН. Сер. хим.*, №8, 1971–1976, (2016).
- [5] A.A. Volodin, ChuBin Wan, R.V. Denys, G.A. Tsirlina, B.P. Tarasov, M. Fichtner, U. Ulmer, Yingda Yu, C.C. Nwakwuo, V.A. Yartys «Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode $La_{1.5}Nd_{0.5}MgNi_9$ alloy and its electrochemical performance», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.41, 9954–9967, (2016).

Формирование тонких электролитных пленок анод-поддерживающих твердооксидных топливных элементов методом «Холодного» аэрозольного осаждение

**И.С.Ерилин^{1,2}, Д.А.Агарков^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, В.Е.Пука³, Д.В.Яловенко¹,
Н.В.Лысков³, С.И.Бредихин^{1,2}**

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

²*МФТИ (ГУ), 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9*

³*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. академика Семенова, д. 1*

Formation of thin electrolyte films of anode supported solid oxide fuel cells by «Cold» aerosol deposition method

**I.S.Erilin^{1,2}, D.A.Agarkov^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, V.E.Pukha³, D.V.Yalovenko¹, N.V.Lyskov³,
S.I.Bredikhin^{1,2}**

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy lane, 9*

³*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region,
Academica Semenova Ave., 1*

e-mail: ivanerilin@yandex.ru

Эффективность твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) определяется, в первую очередь, его полным внутренним сопротивлением. Основной вклад в потери мощности вносит сопротивление электрохимических реакций, проходящих на катоде, а также омическое сопротивление электролита. Для снижения омических сопротивлений требуется переход на анод-поддерживающие (ASC) ТОТЭ с тонкопленочным электролитом, толщиной около 1 мкм.

Развитые технологии осаждения тонкопленочных электролитов такие как: химическое газофазное осаждение (CVD), электрохимическое осаждение (ED), термическое напыление (TS), физическое газофазное осаждение (PVD) характеризуются необходимостью создания высокого вакуума, высоких температур осаждения, а также требованиями отсутствия загрязнений и плавного рельефа поверхности подложки, что приводит к удорожанию и усложнению технологического процесса.

Перспективным методом формирования тонких газоплотных пленок является «Холодное» аэрозольное осаждение (AD) [1]. Работа метода заключается в ускорении частиц порошка осаждаемого материала до сверхзвуковых скоростей в условиях низкого вакуума и комнатных температур и столкновением их с подложкой. Столкнувшиеся частицы порошка дробятся до размеров порядка 10 – 100 нм и компактизируются в плотные слои.

Характерной особенностью метода является возможность получения при комнатной температуре и низком вакууме тонких и толстых плотных керамических пленок с твердостью близкой к твердости спеченной керамики [2]. Благодаря обработке подложки в процессе осаждения пленок сверхзвуковой струей аэрозоля происходит очищение поверхности, что способствует хорошей адгезии и плотности пленок.

Были проведены работы по осаждению слоя электролита состава 8 мол.% Y_2O_3 + 92 мол.% ZrO_2 (8YSZ) производства SOFCMAN (Китай) на анодные подложки толщиной 500 мкм состава NiO/8YSZ производства KseraCell Co (Южная Корея) с помощью AD. Оптимальные параметры подготовки порошка 8YSZ к осаждению были исследованы и описаны в предыдущей работе [3]. Осаждение производилось при давлении 200 Па и комнатной тем-

пературе, в качестве газа-носителя порошка использовался азот. Осажденный электролит был спечен при температурах 1000 – 1400 °С в течении двух часов. Электронно-микроскопические изображения полученных образцов показаны на рисунках 1 – 2.

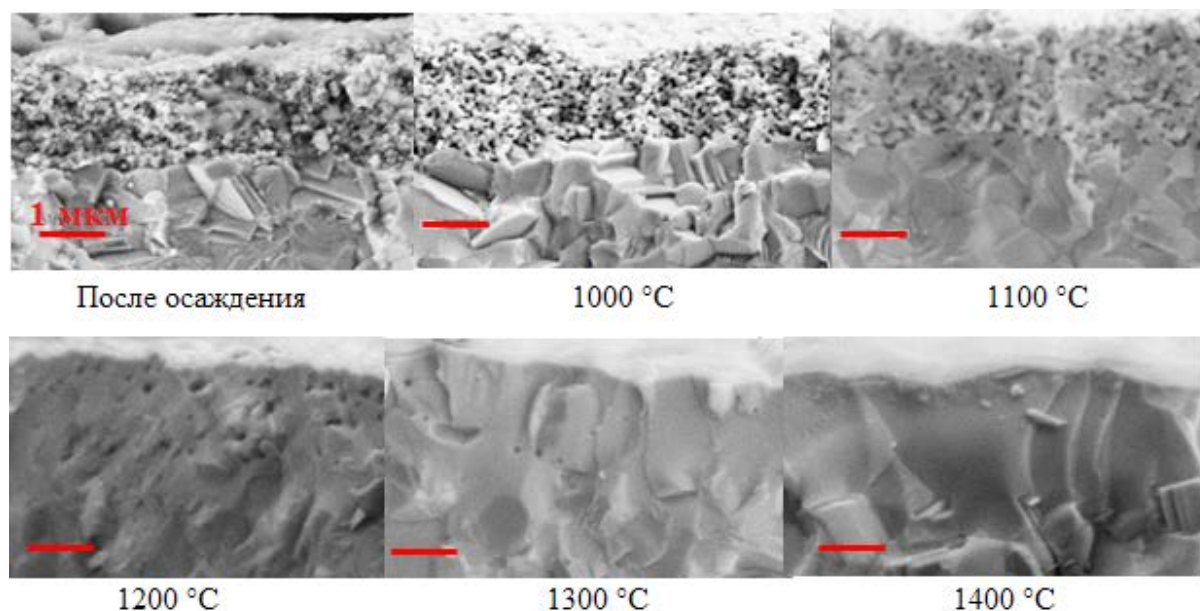


Рисунок 1. Сечения электролитной 8YSZ пленки при различных температурах спекания, полоса 1 мкм

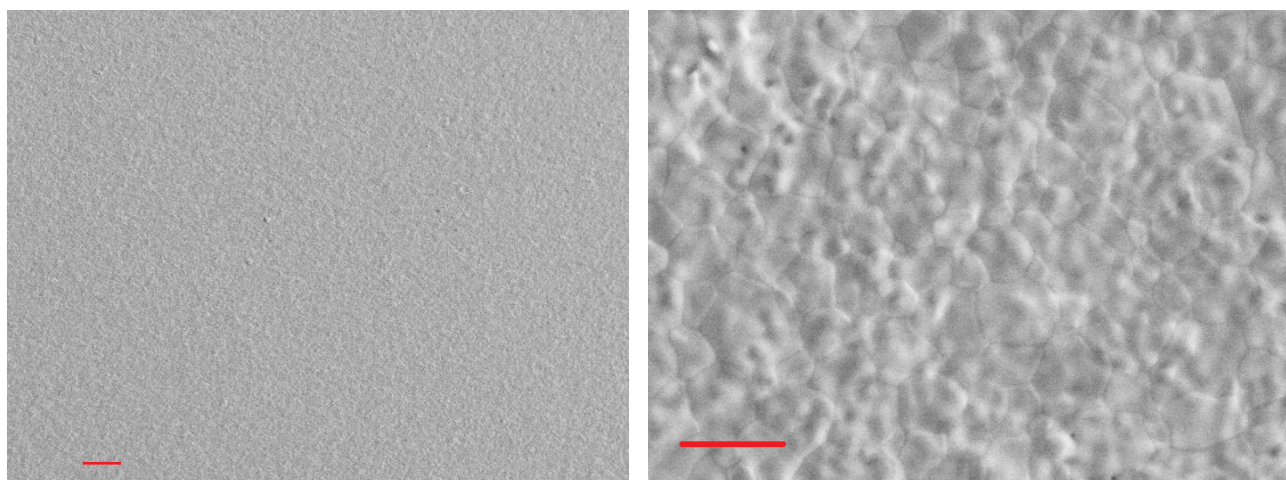


Рисунок 2. Поверхность электролитной 8YSZ пленки при температуре спекания 1300 °С:
а – полоса 30 мкм, б – полоса 3 мкм

Из электронно-микроскопических изображений видно, что требуемая компактизация электролита достигается уже при температуре спекания в 1200 °С, при этом толщина полученной пленки находится в окрестностях 1 мкм.

Были созданы единичные ТОТЭ, состоящие из анодной подложки NiO/8YSZ (производства KceraCell Co), 8YSZ электролита (AD) и композиционного катода на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) (трафаретная печать). Вольтамперные характеристики, созданного образца показаны на рисунке 3. Значения напряжения разомкнутой цепи близкие к теоретическим показателям свидетельствуют о высокой газоплотности электролита и отсутствии электронной проводимости.

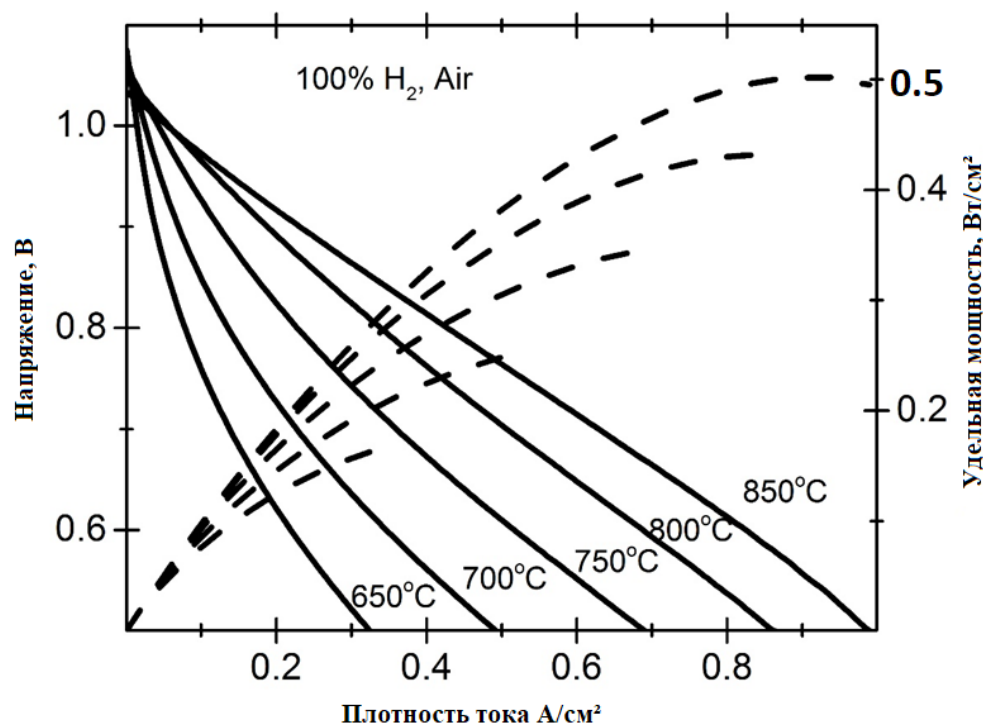


Рисунок 3. Вольтамперная характеристика единичного ТОТЭ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) катода (трафаретная печать), 8YSZ электролита (AD), NiO/8YSZ анода (производства KceraCell Co)

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714, уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279) о предоставлении гранта в форме субсидии.

Литература

- [1] Akedo J., Lebedev M. «Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{52}/\text{Ti}_{48})\text{O}_3$) thick films deposited by aerosol deposition method», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.38, №9S, 5397, (1999).
- [2] Hanft, D., Exner, J., Schubert, M., Stöcker, T., Fuierer, P., & Moos, R. «An overview of the aerosol deposition method: Process fundamentals and new trends in materials applications», *J. Ceram. Sci. Technol*, vol.6, №3, pp.147-182, (2015).
- [3] S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov, E.A. Agarkova, I.N. Burmistrov, A.M. Cherkasov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov «Aerosol Deposition as a Promising Technique to Fabricating a Thin-film Solid Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells», *ECS Transactions*, vol.91, pp.403-413, (2019).

Диоксид циркония, легированный оксидом скандия, как электролит для ТОТЭ

А.О.Жигачев, В.В.Родаев

*Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Россия, г. Тамбов, ул.
Интернациональная, 33.*

Scandia-doped zirconia as an electrolyte for SOFCs

A.O.Zhigachev, V.V.Rodaev

Derzhavin Tambov State University, Tambov, Internatsionalnaya st., 33, Russia

e-mail: andreyzhig2009@gmail.com

Топливные элементы – перспективные электрохимические устройства для преобразования химической энергии топлива (водородного или углеводородного) в электрическую, минуя стадию сжигания топлива. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – разновидность топливных элементов, окисляющих углеводородное топливо при высокой температуре, как правило, 800-1000 °С.

Высокая температура работы ТОТЭ накладывает определенные ограничения на их применения. Например, увеличивает время запуска и остановки энергетической установки, предъявляет повышенные требования к коэффициентам термического расширения материалов, используемых в ТОТЭ и к материалам коннекторов. В связи с существующими ограничениями в последние два десятилетия существует мощное научное движение, направленное на снижение рабочей температуры ТОТЭ до 600-700 °С, т.е. на создание среднетемпературных ТОТЭ.

Для того, чтобы последние имели высокую эффективность, сравнимую с той, что наблюдается в классических ТОТЭ, необходимо решить ряд вопросов, технических и материаловедческих трудностей. Одна из них – выбор твёрдого электролита, обладающего достаточной проводимостью при этих температурах, собственной фазовой стабильностью и химической стабильностью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Кроме того электрод должен быть химически устойчив по отношению к материалу электродов. Настоящий тезис посвящен краткому рассмотрению различных вариантов электролитов для среднетемпературных ТОТЭ. В особенности, будут освещены перспективы и трудности использования диоксида циркония, легированного оксидом скандия.

Существуют несколько типов электролитов, которые могут быть использованы в среднетемпературных ТОТЭ. Первый из них – протонные проводники, чаще всего, основанные на церате или цирконате бария и их различных комбинациях и модификациях. К сожалению, протонные проводники этого типа с достаточной проводимостью оказываются уязвимы к воздействию водных паров и углекислого газа, получающихся при окислении топлива.

Второй тип электролитов – обширное семейство кислород-проводящих керамик. Среди них можно выделить материалы на основе допированного галлата лантана (LSGM - Lanthanum Strontium Gallium Magnesium) [1], электролиты из легированного оксида церия [2] и огромное разнообразие керамик из легированного диоксида циркония [3]. Первые демонстрируют высокую ионную проводимость, но весьма ограниченную фазовую стабильность, что вызвано их сложным химическим составом. Электролиты на основе диоксида церия имеют наибольшую проводимость среди ионных проводников со структурой флюорита. Ограниченность их использования связана со склонностью иона Ce^{4+} к

восстановлению до Ce^{3+} при низких парциальных давлениях кислорода (со стороны топливного электрода). Это превращение сопровождается появлением нежелательной электронной проводимости электролита и его растрескиванием.

Ионная проводимость, фазовая и химическая стабильность ZrO_2 керамик сильно зависит от типа и концентрации используемого допанта. Наибольших значений при 600-700 °C удаётся добиться при использовании в качестве легирующего оксида Sc_2O_3 . Диоксид циркония, легированный оксидом скандия (ScSZ – Scandia Stabilized Zirconia), несколько уступает в проводимости оксиду церия, но сильно выигрывает в химической стабильности в восстанавливающей среде и в инертности по отношению к электродам. К сожалению, у этого материала есть и недостаток: склонность к спонтанному превращению высокопроводящей кубической фазы в низкопроводящую ромбоэдрическую при понижении температуры до 500-600 °C. Этот переход не только снижает проводимость ScSZ на 1-2 порядка, но и сопровождается нежелательным изменением линейных размеров электролита [4].

Нежелательное фазовое превращение возможно подавить, добавляя к ScSZ дополнительные добавки. Основной механизм действия добавок – изменение параметра решётки и длины связи ион металла – ион кислорода. Это разрушает атомные конфигурации, удобные для агрегации кислородных вакансий, и, тем самым, затрудняет фазовый переход в ромбоэдрическую фазу.

Наиболее распространённая добавка – оксид церия, который вводят в концентрациях близких к 1 %, что позволяет стабилизировать кубическую фазу ZrO_2 , не сильно увеличивая концентрацию легко восстанавливающихся ионов Ce^{4+} [5]. Другая распространённая добавка – оксид висмута [6]. Он ограниченно растворим в решётке ZrO_2 и выступает скорее в качестве добавки, облегчающей спекание, меняющей конфигурацию зеренных границ и способствующих перераспределению кислородных вакансий в объеме зерна. Существует ещё ряд более экзотических добавок, в разной степени улучшающих фазовую стабильность ScSZ. К ним можно отнести, например, Nb_2O_5 , MnO_2 , Y_2O_3 .

В целом, этой теме посвящено немало научных работ, но они разрознены и нет ярко выраженного общего понимания того, как можно модифицировать состав и структуру ScSZ, чтобы обеспечить их использование в среднетемпературных ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00634 и № 18-29-12015.

Литература

- [1] C.S. Hwang, T.J. Hwang, C.H. Tsai, C.L. Chang, S.F. Yang, M.H. Wu, C.Y. Fu, “Effect of plasma spraying power on LSGM electrolyte of metal-supported solid oxide fuel cells”, *Ceram. Int.*, vol.43, pp.S591-S597 (2017).
- [2] F. Wang, Y. Lyu, D. Chu, Z. Jin, G. Zhang, D. Wang, “The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature”, *Mater. Sci. Technol.*, vol.35, N13, pp.1551-1562 (2019).
- [3] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review”, *Prog. Mater. Sci.*, vol.72, pp.141-337 (2015).
- [4] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, “Electrical conductivity of the ZrO_2 - Ln_2O_3 (Ln= lanthanides) system”, *Solid State Ionics*, vol. 121, N1, 133-139 (1999).
- [5] Y. Mizutani, K. Hisada, K. Ukai, H. Sumi, M. Yokoyama, Y. Nakamura, O. Yamamoto, “From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system”, *J. Alloys Compd.*, vol.408, pp.518-524 (2006).
- [6] M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, “Effect of Bi_2O_3 additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties”, *Solid State Ionics*, vol.158, pp.215-223 (2003).

Особенности технологии изготовления пластин поддерживающего анода размерами 100x100x0,42 мм для ТОТЭ

**О.Ю.Задорожная¹, Ю.К.Непочатов¹, О.В.Тиунова², Т.А.Хабас², Е.А.Агаркова³,
С.И.Бредихин³**

¹АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», 630049, Новосибирск, Красный проспект, 220, к.33

²ТПУ, 634050, Томск, ул. Ленина, д.30

³ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна, д.2

Features of production technology of the anode supports with dimensions 100x100x0,42 mm for SOFC

**O.Yu.Zadorozhnaya¹, Yu.K.Nepochatov¹, O.V.Tiunova², T.A.Khabas², E.A.Agarkova³,
S.I.Bredikhin³**

¹JSC «NEVZ-Ceramics», 630049, Novosibirsk, Krasniy Avenue, 220, c.33

²Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30

³Institute of Solid State Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Ossipyan, 2

e-mail: olgazador@mail.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) привлекают значительное внимание в качестве устройства преобразования энергии благодаря высокой эффективности преобразования электроэнергии, экологичности и гибкости топлива. Механическую надежность и электрохимические характеристики ТОТЭ можно существенно улучшить путем снижения рабочей температуры ТОТЭ, поэтому проводятся многочисленные исследования, направленные на снижение сопротивления электролита. Модификации планарных ТОТЭ с несущим анодом позволяют генерировать высокие плотности мощности вследствие низкого омического сопротивления основы.

Изготовление двухслойных пластин поддерживающего анода размерами 100x100x0,42 мм, состоящих из токосъемного слоя толщиной 400 мкм и функционального слоя толщиной 20 мкм, проводили методом пленочного литья. В качестве исходного сырья использовали порошки стабилизированного оксида циркония 10Sc1YSZ (Неохим) и NiO (Т:СП). Кривые количественного распределения по размерам частиц порошков отечественного производства приведены на рис.1. С целью создания пористости, необходимой для повышения производительности электрохимической ячейки, в смесь порошков для токосъемного слоя, состоящую из 60 об.% NiO и 40 об.% 10Sc1YSZ, на стадии приготовления шликера вводится порообразователь – рисовый крахмал.

Показано, что на микроструктуру и свойства пластин существенно влияют параметры на всех стадиях процесса изготовления пластин. Предварительный тонкодисперсный помол исходных порошков способствует получению однородной мелкозернистой микроструктуры пластин после обжига. Анализ ТГ-кривых позволил определить оптимальный режим удаления органических компонентов. Максимальная температура обжига и время выдержки при максимальной температуре были определены в результате анализа кажущейся плотности, открытой пористости и микроструктуры образцов пластин, обожженных при температурах в диапазоне 1300-1360 °С. На рис.2 приведены внешний вид и микроструктура излома пластин после высокотемпературного обжига при максимальной температуре 1350 °С с выдержкой в течение 4 ч.

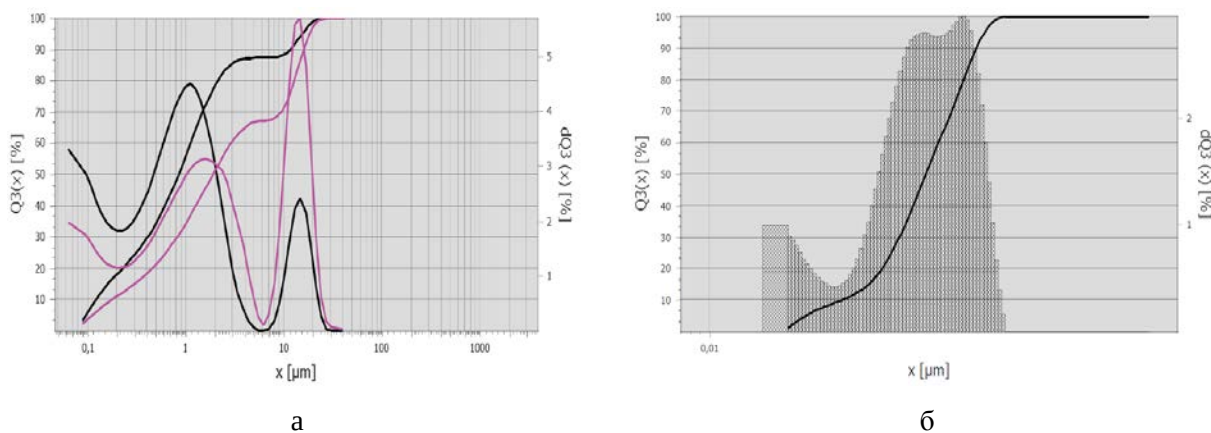


Рисунок 1. Распределение по размерам частиц исходных порошков:
а – 10Sc1YSZ («Неохим»); б – NiO (ООО «Т:СП»)

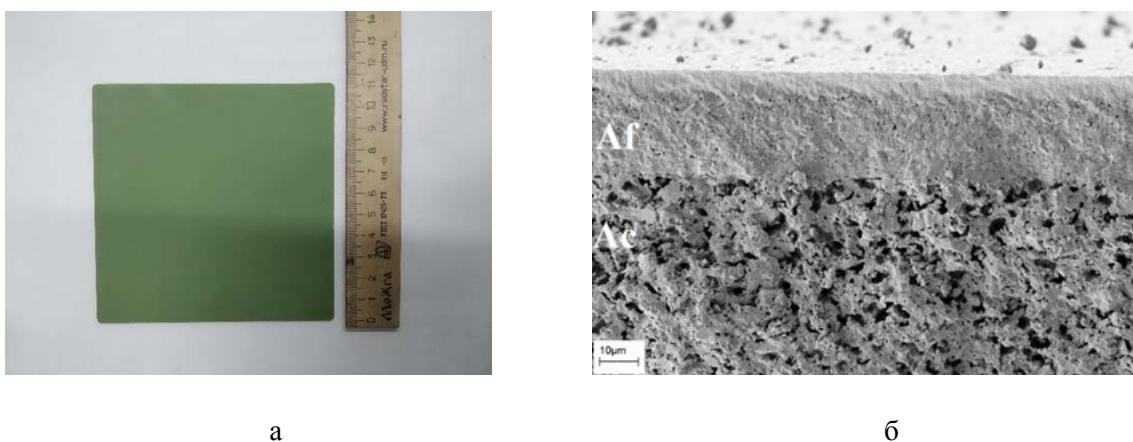


Рисунок 2. Двухслойные пластины поддерживающего анода: а- внешний вид;
б – микроструктура излома

В результате проведенных работ получены двухслойные пластины поддерживающего анода размерами 100x100x0,42 мм с кажущейся плотностью 5,48 г/см³, открытой пористостью токосъемного слоя 9,76 %. Максимально достигнутое значение выходной мощности, полученной от модельных ТОТЭ на базе разработанных пластин поддерживающего анода с нанесением двухслойного электролита YSZ/GDC и катодного слоя La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-d}, составило 1,8 Вт/см² при 800 °С.

Литература

- [1] O.Yu. Zadorozhnaya, E.A. Agarkova, O.V. Tiunova, Yu.K. Nepochatov. «Layered Solid-Electrolyte Membranes Based on Zirconia: Production Technology», *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol.56, No.3, 124-131 (2020).
- [2] E.A. Agarkova, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, O.Yu. Zadorozhnaya, D.V. Yalovenko, Yu. K. Nepochatov, S.I. Bredikhin. «Three-Layered Membranes for Planar Solid Oxide Fuel Cells of the Electrolyte-Supported Design: Characteristics and Applications», *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol.56, No2, 132-138 (2020).

Транспортные свойства флюоритоподобных твердых растворов на основе $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ в условиях функционирования ТОТЭ

А.И.Иванов, В.В.Хартон, С.И.Бредихин

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

Transport properties of fluorite-like solid solutions $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ under SOFC conditions

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

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

e-mail: aliv@issp.ac.ru

Флюоритоподобные твердые растворы на основе $(\text{Ce,Ln})\text{O}_{2-\delta}$, где Ln-катион трехвалентного редкоземельного металла, являются перспективными материалами для применения в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), мембран для генераторов кислорода, электрохимических датчиков и катализаторов окисления. Среди данного семейства материалов особый интерес представляет соединение состава $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$, вследствие его широкого использования в качестве защитных подслоев среднетемпературных ТОТЭ с электролитом на основе галлата лантана, обладающим рекордно высокой величиной анионной проводимости. Экспериментально было установлено, что замещение церия лантаном (40 ат. %) вблизи предела растворимости в CeO_2 обеспечивает высокую химическую стабильность оксида по отношению к галлату [1]. Однако главным недостатком $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ и его производных является низкая электронная проводимость p -типа в окислительных (катодных) условиях функционирования ТОТЭ. Было показано, что умеренное содопирование $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ празеодимом может улучшить транспортные свойства материала в окислительной среде [2-3]. В таких условиях оксиды празеодима за счет наличия редокс пары $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ обеспечивают электронную проводимость p -типа и проявляют каталитическую активность в реакциях восстановления молекулярного кислорода (катодные реакции ТОТЭ). Настоящая работа посвящена анализу транспортных свойств этих материалов в окислительных (катодных) и восстановительных (анодных) условиях работы ТОТЭ.

Однофазные высокодисперсные порошки $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ получали с помощью глицин-нитратного метода; финальный отжиг порошков проводили при 1223 К в течение 4 ч. Газоплотную керамику для исследования электротранспортных 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 К/мин. Полученные материалы были аттестованы с помощью рентгенографического анализа, электронной микроскопии и микрозондового рентгено-флюоресцентного анализа.

Удельная электропроводность измерена стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале парциальных давлений кислорода ($p(\text{O}_2)$) от 10^{-20} до 0.5 атм при 973-1223 К. Установлено, что в окислительной атмосфере Pr-содержащие составы обладают преимущественно ионной проводимостью с числами ионного переноса 80-98%, а $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ характеризуется преимущественно ионной проводимостью с числом ионного переноса свыше 99% во всем температурном интервале. При этом увеличение содержания

празеоидима приводит к росту электронной проводимости p -типа в этих условиях. В восстановительной области при понижении $p(\text{O}_2)$ наблюдается рост общей проводимости вследствие возникновения электронной проводимости n -типа. Разработаны и апробированы дефектные модели, описывающие изменения удельной электропроводности при различных $p(\text{O}_2)$. С помощью регрессионного анализа изотерм проводимости оценены процессы образования и переноса электронных и ионных дефектов, рассчитаны парциальные ионная и электронная p - и n -типа проводимости.

Работа была выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Литература

- [1] А.И. Иванов, И.И. Зверькова, Е.В. Ципис, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Стабильность и функциональные свойства флюоритоподобных $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ как компонентов электродов твердооксидных топливных элементов.”, *Электрохимия*, т.56, №2, с.149–157 (2020).
- [2] А.И. Иванов, А.А. Загитова, С.И. Бредихин, В.В. Хартон, “Синтез и смешанная проводимость $\text{Ce}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_{2-\delta}$ для каталитически активных защитных подслоев твердооксидных топливных элементов.”, *Альтернативная энергетика и экология*, т.160, №20, с.15-25 (2014).
- [3] 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 $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$.”, *Электрохимия*, т.54, №6, с.561–569 (2018).

Оптимизация толщины Pt-пленки напыленного электрода на основе ELAT LT 1400 W для ТЭ с ТПЭ

**Н.А.Иванова¹, Д.Д.Спасов^{1,2}, А.А.Засыпкина¹, Б.Л.Шапир¹, Е.А.Серегина¹, Е.В.Кукуева¹
и О.К.Алексеева¹**

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

²Национальный исследовательский университет "МЭИ",
111250, Москва, Красноказарменная 14, Россия

The Pt-film thickness optimization of a sputtered-electrode based on ELAT LT 1400 W for PEMFC

**N.A.Ivanova¹, D.D.Spasov^{1,2}, A.A.Zasypkina¹, B.L.Shapir¹, E.A.Seregina, E.V.Kukueva and
O.K.Alekseeva¹**

¹National Research Center «Kurchatov Institute», 123182, Moscow, Kurchatov Square, 1

²National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 111250, Moscow,
Krasnokazarmennaya, 14, Russia

e-mail: ivanovana.1989@mail.ru

Развитие распределенной сети автономного маломощностного генерирования делает перспективным развитие водородной энергетики и, в частности, топливных элементов как электрохимических источников тока. Топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ) обладают высокими показателями выходной мощности и КПД. Ключевым компонентом, определяющим эффективность работы всего устройства, является используемый каталитический слой. Подавляющее большинство работ посвящено модифицированию химических методов синтеза электрокатализаторов с их последующим нанесением на электроды ТЭ. Однако все большее распространение получает также метод магнетронного распыления для синтеза каталитических слоев на поверхности электродов. Магнетронное распыление позволяет создавать на поверхности электродов равномерное покрытие наноструктурированного металла, что положительно влияет на значение электрохимически активной поверхности (ЭАП) платины даже при ультранизких нагрузках [1,2], а также регулировать свойства пленок в зависимости от используемого режима напыления [3]. Ранее было показано, что свойства полученных поверхностных пленок во многом зависят от структуры электрода, газодиффузионного слоя, который используется в качестве подложки для распыления [4]. ГДС марки ELAT LT 1400 W показал наилучшие характеристики среди всех исследованных образцов. В настоящее время исследования направлены на изучения влияния толщины и структуры пленки на характеристики электрокаталитических слоев ЭАП, долговечность каталитического слоя, а также на характеристики мембранно-электродного блока ТЭ в целом [5].

В настоящей работе проводилась оптимизация толщины распыленной магнетроном платиновой пленки на ГДС марки ELAT LT 1400 W, который использовался в качестве электрода в топливном элементе с твердым полимерным электролитом. Исследовались структура пленки, плотность и равномерность нанесения платины, значение ЭАП Pt-распыленного каталитического слоя, влияние толщины пленки на долговечность катализатора и характеристики ТЭ в целом. Содержание платины в электродах составляло 1, 5, 10, 20 и 40 масс.%.

Нанесение проводилось на установке импульсного магнетронного распыления собственного изготовления (МИР-1, НИИЦ «Курчатовский институт») в режиме постоянного

тока [3, 4], использовалась платиновая мишень с добавками графита. В исследовании использовалось среднечастотное импульсное распыление с частотой 100 кГц. Ток магнетрона составлял 0.16-0.17 А, напряжение - 450 В, инертный газ – аргон ($9.3 \cdot 10^{-3}$ мбар). Длительность отрицательного импульса составляла 7 мкс, положительного - 3 мкс (для нейтрализации поверхностных зарядов). Предварительно поверхность углеродного носителя была очищена нагреванием до 125 °С при давлении $2.7 \cdot 10^{-4}$ мбар.

Структурные характеристики электродов были исследованы методами С/ПЭМ (рисунки А,Б,В,Г) и методом рентгеновской дифракции (рисунки Д,Е). Массовое содержание платины в образцах определено с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС).

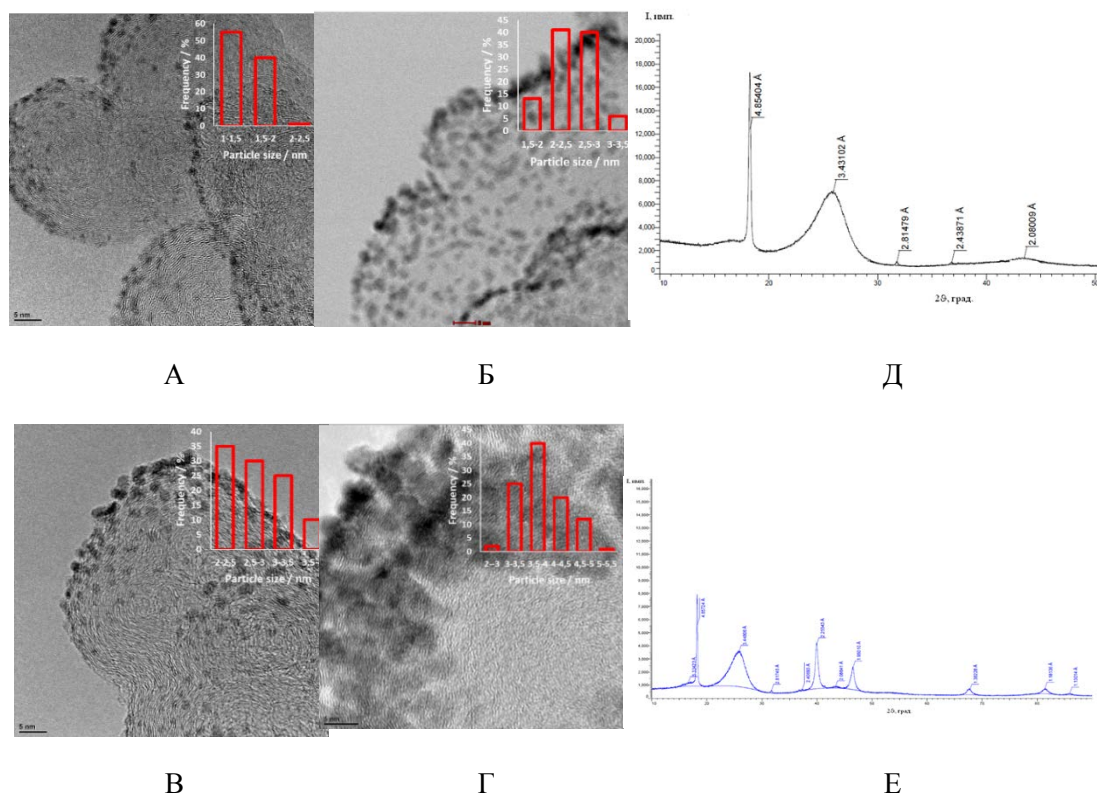


Рисунок. СЭМ-изображения Pt-распыленных электродов на основе ГДС марки ELAT LT 1400 W содержанием платины 1(А), 10(Б), 20(В) и 40(Г) масс.%, Шкала бар 5 нм. Дифрактограммы образцов с содержанием платины 10 (Д) и 40 (Е) масс.%

Таблица

Результаты электрохимических измерений электродов

№ электрода	Толщина Pt-пленки, нм	Загрузка платины, мг/см ²	Содержание Pt, масс. % (по ЭРС)	ЭАП, м ² /г	Средний диаметр частиц, ПЭМ, нм	ЭАП после стресс-тестирования, м ² /г	Плотность тока I (напряжение 0.5 В), А/см ²
1	12	0.15	1	112	1.5	98	0.1
2	25	0.2	5	87	1.9	79	-
3	50	0.4	10	72	2.5	60	-
4	100	0.8	20	56	3.1	44	0.4
5	200	1.65	40	50	3.8	44	-

Pt-распыленные электроды исследовали электрохимическими методами. Регистрация циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводилась в квадратной трехэлектродной ячейке в насыщенном азотом 1М растворе H_2SO_4 при 25° С в диапазоне от -0.2 В до 1.0 В со скоростью развертки 20 мВ/с. Электрохимически активную поверхность (ЭАП) платины для катализаторов определяли по площади пиков десорбции водорода [4]. Электроды были подвергнуты стресс-тестированию путем многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.2 В со скоростью развертки 100 мВ/с в 1 М растворе H_2SO_4 , предварительно насыщенном кислородом. Все значения потенциалов приведены относительно хлорсеребряного электрода (Ag/AgCl). Регистрацию ЦВА проводили перед началом, по окончании и в течение исследования с шагом в 300 циклов. Общее количество циклов составило 3000. Оценивали изменение ЭАП в процессе УСТ [5].

В результате проведенных исследований показано, что с ростом содержания платины в образцах от 1 до 40 масс. % наблюдается укрупнение индивидуальных частиц платины (рисунок А, Б, В, Г) от 1.5 до 3.8 нм в диаметре, соответственно. Также происходит снижение ЭАП катализаторов за счет роста толщины распыленной пленки и частичного перекрыwania активных центров электрокатализатора (таблица). При этом платиновая пленка представляет собой наноструктурированный каталитический слой с высокой степенью равномерности нанесенного металла (рисунок). Отсутствие пиков платины в случае низких значений толщины пленки объясняется наноразмером кристаллических частиц, за счет чего ток ребер и дефектов перекрывается с характерным током уменьшенных граней нанокристаллов, и на дифрактограммах отсутствуют выраженные пики платины (рисунок Д) [6]. Сформированные пики от кристаллической решетки платины четко выражены на дифрактограммах образцов с содержанием платины выше 40 масс. % (рисунок Е).

В работе топливного элемента электроды с толщиной нанесенного слоя электрокатализатора ниже 20 нм показали низкий результат. Наиболее работоспособными оказались электроды с толщиной платиновой пленки около 100 нм, получена вольтамперная характеристика 0.4 А/см² при 0.5 В.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках исследовательского проекта № 18-29-23030.

Литература

- [1] O.K. Alexeeva, V.N. Fateev “Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis”, *Int. Jour. Of Hydr. Energy*, 41(5), 1-14 (2015)
- [2] Kim, Hee-Tak, Jong-Ki Lee, and Jandee Kim “Platinum-sputtered electrode based on blend of carbon nanotubes and carbon black for polymer electrolyte fuel cell”, *Journal of power sources*, 180(1), 191-194 (2008).
- [3] Fateev V.N., Alekseeva O.K., Porembskiy V.I., Mikhalev A.I., Nikitin S.M. “Corrosion Resistant Electrodes / Current Collectors for Anodes of Electrolysis Cells With Solid Polymer Electrolyte”, *Altern. Energy Ecol.*, 27 (25), 88–99 (2017).
- [4] Ivanova N.A, et. all. “Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, , 44(56), 29529-29536 (2019).
- [5] Mougnotab M, Caillarda A, Braulta P, Barantonc S, Coutanceauc C. “High Performance plasma sputtered Pd/Pt fuel cell electrodes with ultra-low loading”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 8429-8434 (2011).
- [6] Herrmann-Geppert, I., Radnik, J., Kramm, U. I., Fiechter, S., & Bogdanoff, P. “Improved platinum electrocatalyst for the oxygen reduction reaction using nitrogen-modified carbon support”, *ECS Transactions*, 41(1), 1161 (2011).

Исследование структурных изменений в монокристаллических твёрдых электролитах на основе ZrO_2 методом КР-спектроскопии

**Г.М.Кораблёва^{1,3}, Д.А.Агарков¹⁻³, И.Н.Бурмистров¹⁻³, Е.Е.Ломонова³, Н.Ю.Табачкова^{3,4},
И.И.Тартаковский^{1,5}, С.И.Бредихин¹⁻³**

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

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

³ИОФ РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д.38

⁴НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский пр-кт., д.4

⁵НИУ ВШЭ, 101000, Москва, ул. Мясницкая, д.20

Studies of the structural transitions in single-crystal solid electrolytes based on ZrO_2 by Raman spectroscopy

**G.M.Korableva^{1,3}, D.A.Agarkov¹⁻³, I.N.Burmistrov¹⁻³, E.E.Lomonova³, N.Yu.Tabachkova^{3,4},
I.I.Tartakovskii^{1,5}, S.I.Bredikhin¹⁻³**

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

²Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky lane, 9

³A.M. Prokhorov General Physics Institute Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Vavilova str. 38

⁴NUST MISIS, 119049, Moscow, Leninskiy ave., 4

⁵National Research University Higher School of Economics, 101000, Moscow, Myasnitskaya str., 20

e-mail: eliseevagm@issp.ac.ru

Твёрдые растворы на основе стабилизированного диоксида циркония давно широко используются в качестве твёрдых электролитов с ионной проводимостью по анионам кислорода как в твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ), так и в составе твёрдооксидных электролизёров (ТОЭлЭ) [1]. Известно, что для улучшения транспортных и механических свойств, проводится легирование диоксида циркония оксидами различных редкоземельных элементов (Y, Sc, Yb и др.). Однако любое допирование приводит к изменению локального ионного окружения атомов базовой решётки, что ведёт к структурным изменениям. Изучение этих структурных изменений и их влияние на механические и транспортные характеристики представляет значительный интерес.

В данной работе изучались монокристаллические твёрдые электролиты на основе ZrO_2 , которые были выращены методом направленной кристаллизации в холодном контейнере [2] – рисунок 1.

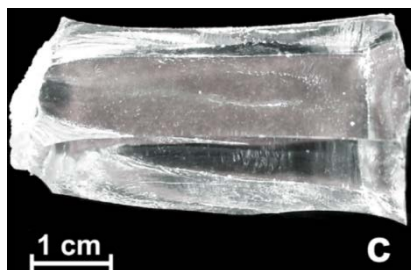


Рисунок 1. Фотография характерного монокристалла, выращенного методом направленной кристаллизации в холодном контейнере [3]

Как правило фазовый состав исследуется методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а структурные особенности – методами сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) или методом Лауэ. Однако данные методы могут быть нечувствительны к незначительным и локальным структурным изменениям, таким как, например, переход из t - в t'' -фазу. Также стандартные методы исследования, зачастую, являются объёмными, то есть представляют информацию о химическом состоянии образца в целом или локально разрушают вещество образца. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС, КР-спектроскопия) давно зарекомендовала себя в качестве крайне чувствительного, дистанционного, неразрушающего и молекулярно-чувствительного метода исследования химического состава и структурных особенностей различных материалов. За более чем 90-летнюю историю применения данного метода исследователями был накоплен крайне широкий набор спектров распространенных и перспективных материалов. Отдельно следует отметить, что дистанционность данной методики позволяет проводить исследования образцов, находящихся в крайне сложных для работы других методов рабочих условиях, таких как высокая рабочая температура, разделенные газовые объёмы, агрессивные газовые среды, а также высокие токовые нагрузки. Также стоит отметить, что для проведения исследований методом КР-спектроскопии не требуется специальная подготовка образцов.

В ИФТТ РАН была создана комбинированная методика [4,5], позволяющая проводить структурные исследования образцов при помощи метода КР-спектроскопии как *ex-situ*, так и *in-situ*, например, при нагреве [6]. В данной работе приводится подробное исследование изменения кристаллической структуры твёрдых электролитов на основе диоксида циркония. Данная методика применялась для анализа различных систем твердых электролитов на базе стабилизированного диоксида циркония: с одинарным допированием оксидами иттрия [7] и гадолиния [8]; с двойным допированием оксидами скандия-иттрия [9], скандия-иттербия [10], скандия-церия [11]; с тройными допированием оксидами скандия-церия-иттрия [12], а также для других оксидных систем на базе ZrO_2 .

Характерный пример случая, когда КР-спектроскопия дает дополнительную по отношению к другим стандартным методикам информацию, – изучение структуры кристаллов, допированных оксидом церия. При росте таких кристаллов вероятно возникновение областей неоднородного растворения компонентов твердого раствора, вызывающие локальное изменение кристаллической структуры. Фотография таких кристаллов показана на рисунке 2 [13].



Рисунок 2. Фотография кристаллов: g – $8Sc1CeSZ$ (91 мол. ZrO_2 + 8 мол.% Sc_2O_3 + 1 мол.% CeO_2 , здесь и далее состав кристаллов представляется в таком формате), h – $9Sc1CeSZ$, i – $10Sc1CeSZ$ [13]

Видно, что у кристаллов наблюдаются области разных цветов, что может означать, во-первых, различную концентрацию Ce^{3+}/Ce^{4+} , а во-вторых, – отличающиеся концентрацию вошедшего в решётку церия в разных точках по росту кристалла. Для стандартных методов исследования тонкое изменение структуры может быть не детектируемым, при этом КР-спектроскопия позволяет проводить локальные измерения и получать информацию о химическом и фазовом составе в каждой точке образца.

Известно, что монокристаллы состава $9Sc1YbSZ$ и $10Sc1YSZ$ обладают кубической решёткой, что подтверждают данные РСА. Однако, в спектрах КРС, полученных от данных

двух кристаллов, присутствует линия на частоте $\sim 480 \text{ см}^{-1}$, которая свидетельствует о наличии так называемой t'' -фазы [14]. Данная фаза характеризуется осевым отношением $c/a = 1$ и небольшим смещением ионов кислорода вдоль оси c , что приводит к тетрагональной симметрии (пространственная группа $P42/nmc$). Наличие t'' -фазы увеличивает проводимость твёрдых электролитов в сравнении с кубическими системами. Следует отметить, что при этом другие методы исследования структуры данную фазу обнаружить не могут, её наличие можно зарегистрировать только тонкими методами, такими как КР-спектроскопия.

Работа выполнена при 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)”.

Литература

- [1] V.V. Kharton, “Solid State Electrochemistry. I: Fundamentals, Materials and their Applications”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, P.530 (2009).
- [2] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova, “Synthesis of refractory materials by skull melting, Springer Hand Book of Crystal Growth”, Springer, New York, pp.433–477 (2010).
- [3] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik et al., “Phase composition, structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ solid solution crystals ($x=0.08\text{--}0.11$; $y=0.01\text{--}0.02$) grown by directional crystallization of the melt”, *J. Crystal Growth*, vol.457, pp.122–127 (2017).
- [4] D.A. Agarkov et.al. “Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes by in-situ Raman Spectroscopy”, *ECS Trans.*, vol.68, iss.1, pp.2093–2103 (2015).
- [5] Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин “Устройство для исследования электрохимических и оптических характеристик ТОТЭ”, *Патент на полезную модель*, 165785 (2016).
- [6] D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva, I.V. Ionov, S.V. Rabotkin, V.A. Semenov, A.A. Solovyev et al., “Comparison of In-situ Raman Studies of SOFC with Thick Single-crystal and Thin-film Magnetron Sputtered Membranes”, *SSI*, vol.344, pp.115091 (2020).
- [7] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna et al. “The impact of structural changes in $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics”, *Mat. Lett.*, vol.205, pp.186–189 (2017).
- [8] D.A. Agarkov, E.A. Agarkova, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova et al. “Comparison of Structural and Transport Properties of Zirconia Single-crystals Stabilized by Ytria and Gadolinia”, *ECS Trans.*, vol.91, iss.1, pp.1173–1183 (2019).
- [9] I.E. Kuritsyna, S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov et al., “Electrotransport Characteristics of Ceramic and Single Crystal Materials with the $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}$ Composition”, *Russ. J. Electrochem.*, vol.54, no.6, pp.481–485 (2018).
- [10] A.V. Kulebyakin, M.A. Borik, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich et al., “Structural characteristics of melt-grown $(\text{ZrO}_2)_{0.99-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$ solid solution crystals and their effect on ionic conductivity”, *J. Crystal Growth*, vol.547, p.125808 (2020).
- [11] D. Agarkov, M. Borik, G. Eliseeva, A. Kulebyakin et al., “Skull Melting Growth and Characterization of $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{CeO}_2)_{0.01}$ Crystals”, *Crystals*, vol.10, p.49 (2020).
- [12] D.A. Agarkov, M.A. Borik, V.T. Bublik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin et al., “Phase stability and transport characteristics of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ and $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$ solid solution crystals”, *J. All. Cmpd.*, vol.791, pp.445–451 (2019).
- [13] D.A. Agarkov et. al. «Transport properties of single crystals of solid electrolytes based on $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ co-doped by scandia, yttria, ytterbia and ceria», *Chem. Prob.*, 2(17), 235–245 (2019).
- [14] M. Yashima et. al., “Determination of Tetragonal–Cubic Phase Boundary of $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Er}$ and Yb) by Raman Scattering», *J. Phys. Chem. Solids*, v.57, pp.17–24 (1996).

Прорывные инновации зеленой энергетики на ТОТЭ

А.С. Липилин¹, В.А.Липилина², С.Н.Красильников²

¹*Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106*

²*СОФК-Технологии*

Breakthrough innovations in green energy based on SOFC

A.S.Lipilin¹, V.A.Lipilina², S.N.Krasilnikov²

¹*Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, 620216, Yekaterinburg, Amundsena 106*

²*SOFC-Technology*

e-mail: lipilin@iep.uran.ru

На нашей планете, планете Земля, Жизнь и Человек сформировались благодаря энергии Солнца. Эта энергия на нашей планете сохранялась и накапливалась. Благодаря этой энергии через фотосинтез формировалась клетчатка (росли деревья и травы), которые в течение длительного периода времени преобразовывались в ископаемые энергоносители уголь и углеводороды, которые, по своей сути, сохраняют накопленную за миллионы лет солнечную энергию. Человек в процессе своего развития учился использовать эти энергоносители. Палка сначала как орудие труда подняла человека на ноги, а затем как энергоноситель дала ему огонь и тепло. Позднее Человек научился преобразовывать природные энергоносители через тепловые машины в электроэнергию – более универсальный и экологически чистый вид энергии. Все созданные в процессе развития Человека машины могут быть трансформированы в электрические машины (электрический привод). Уровень цивилизации, уровень развития страны и Человечества в целом можно оценивать через количество потребленной электроэнергии на душу населения. По мере развития цивилизации люди ставили себе самые амбициозные задачи, многие из которых были реализованы. И только желание «бесконечного энергопотребления» не сбудется. Поскольку оно противоречит объективным физическим законам – просто это продолжение навязчивой идеи по созданию вечного двигателя. Увеличение энергопотребления и качества Жизни на Планете неразрывно связаны с рациональным энергоиспользованием (природопользованием), с энергоэффективностью и энергосбережением.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ) (проще КПД) и ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ (Наиболее эффективное использования природных ресурсов, ископаемых) жестко взаимосвязаны.

«Экологическая проблема мусора в мире»

1. ПРОГРЕССИВНОЕ Развитие экономики (Промышленная Революция) 2. Рост населения Земли и 3. Нерациональное использование природных ресурсов спровоцировали стремительное засорение биосферы. Из-за человеческой деятельности огромное количество необезвреженных отходов наносит непоправимый ущерб живой и неживой природе, здоровью людей. Во многих странах десятилетиями отсутствовали нормативно-правовые акты, регулирующие вопросы, связанные с производственными и бытовыми отходами. Поэтому проблема мусора в мире быстро стала глобальной. Новый взгляд на взаимосвязь человека и среды обитания появился после понимания того, что мусорная планета вскоре станет непригодной для жизни» [1]. Уже сегодня мировая экосистема не способна нейтрализовать тот объем отходов материалов, который накопился на свалках. Только на биоразложение пластика и стекла уйдут сотни и тысячи лет. Государства мира против мусора. По сей день правительства многих стран относятся с недопониманием к проблеме мусора на Земле. Ситуация с накоплением производственно-бытовых отходов никак не

регулируется, перерабатывающей индустрии нет и не предвидится. На грани мусорного коллапса находится Индия, где города загрязнены тоннами пищевых остатков, стекла и пластика. Достаточно весомого опыта по решению проблемы загрязнения отходами достигли развитые европейские и азиатские страны. Французы с 1975 г активно развивают технологии вторсырья. За этот период количество свалок на ее территории сократилось с 6 тыс. до 230. Жители немецких городов сортируют мусор с 1980-х гг, поэтому у них механизм мусоропереработки отлажен до автоматизма. В США требования к утилизации отходов определяет каждый штат. Но на федеральном уровне действует программа RRR. Для решения проблемы мусора в Тихом океане из Сан-Франциско будут отправлять больше 50 гибких конструкций, целью которых станет ликвидация к 2040 г плавающего мусорного пятна из пластика на 90%» [1]. На заводах Enervoxa перерабатываются: Твёрдые бытовые отходы; Остаточные пластмассы; Древесные отходы; Медицинские отходы; Сельскохозяйственные отходы; Отходы животных. Специалисты выразили желание перерабатывать красные шламы – отходы производства алюминия (рис. 1).

Примерный состав красных шламов для нового завода Enervoxa

Invoice Number:
 Customer Purchase Order No: Pending
 Date Received: 11/25/19
 Report Date: 12/23/19
 Invoice Date:

Description: One Cajunite™ Bauxite residue sample was analyzed as listed below.

Results:

Sample Identification:	Cajunite™ %	Sample Identification:	Cajunite™ %
Iron-----Fe	40.2	Gadolinium-----Gd	<.002
Calcium-----Ca	6.71	Neodymium-----Nd	.18
Aluminum-----Al	5.05	Praseodymium-----Pr	.064
Silicon-----Si	2.00	Scandium-----Sc	.002
Titanium-----Ti	4.86	Lanthanum-----La	.15
Gallium-----Ga	.0049	Samarium-----Sm	.004
Strontium-----Sr	.021	Lutetium-----Lu	<.002
Niobium-----Nb	.010	Terbium-----Tb	<.002
Nickel-----Ni	.16	Ytterbium-----Yb	<.002
Cerium-----Ce	.16	Thulium-----Tm	<.002
Dysprosium-----Dy	.012	Holmium-----Ho	<.002
Erbium-----Er	<.002		
Sodium-----Na	1.93	Moisture	13.2

Method: Direct current plasma emission spectroscopy - ASTM E 1097-12

¹Weight percent based upon mass of dried material.

Luvak Inc. utilizes the ASTM E29 rounding method based upon simple acceptance unless specification or customer designates otherwise.

Рисунок 1. Примерный состав красных шламов для нового завода Enervoxa

Целесообразность проекта

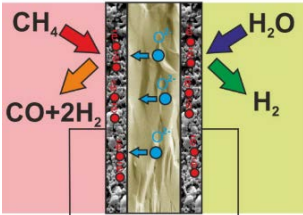
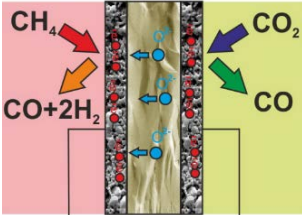
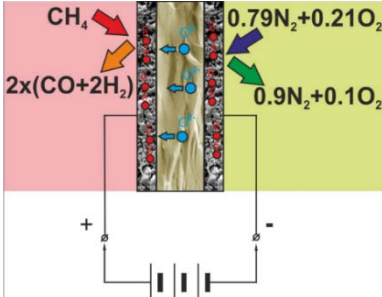
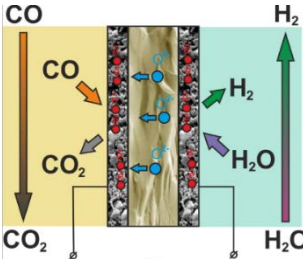
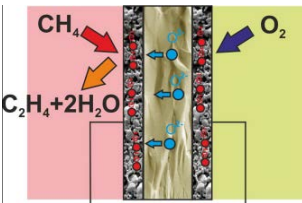
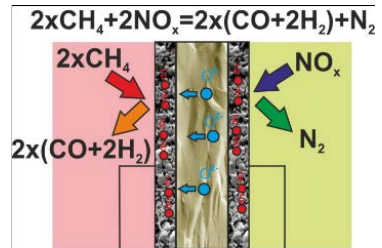
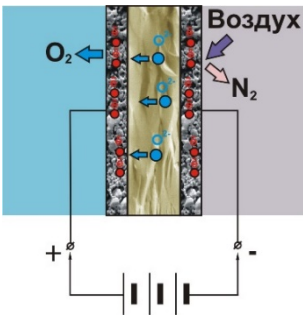
Экономически целесообразно из красных шламов выделять элементы, имеющиеся в отходах в наибольшем процентном соотношении (помечены красным цветом), и наиболее дорогой элемент (Sc).

Практически все оставшиеся в отходах материалы (элементы), которые могут быть получены при утилизации красных шламов в США и Канаде могут быть использованы для формирования много материальных, многослойных электрохимических систем генерации тока – энергоустановок на ТОТЭ (выделены курсивом).

Эти элементы могут быть «добыты» из красных шламов, соблюдая принцип Enervoxa программа RRR, соблюдая принцип Enervoxa (золы):

При этом Энергоустановки на ТОТЭ генерируют экологически чистую электрическую энергию с энергоэффективностью (КПД) до 90%, соблюдая при этом принцип

энергосбережения, принцип сохранения и разумного использования природных ископаемых энергоресурсов как для целей энергетики, так и для химической промышленности.

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H_{298\text{K}} = 206.1 \text{ кДж/моль}^{-1}$  На выходе: $\text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{CO}$ $\Delta H_{298\text{K}} = 247.3 \text{ кДж/моль}^{-1}$  На выходе: $2\text{CO} + 2\text{H}_2$	 На выходе: $\text{CO} + 2\text{H}_2$
 На выходе: $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ $E = E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{CO}/\text{CO}_2}$	 На выходе: $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2x\text{CH}_4 + 2\text{NO}_x = 2x(\text{CO} + 2\text{H}_2) + \text{N}_2$  На выходе: $2x(\text{CO} + 2\text{H}_2) + \text{N}_2$
 Твёрдо оксидный кислородный насос - ТОКН	Если процесс получения O^2 вести при $(I \rightarrow 0)$, при напряжении близком к ЭДС воздух-кислород, то $U \approx E = -(RT/4F) \lg 0,21$, тогда энергозатраты будут $W = zFU$ (Дж/моль), где z для кислорода равно 4. В диапазоне температур 700-900 °C (973-1173 K) удельные энергозатраты отнесенные к единице объема $W_v = k_v U = 4,783U$ составляют 0,156-189 кВт*ч/м³O₂ [2].	

Литература

- [1] <https://bezotxodov.ru/bez-rubriki/problema-musora>
- [2] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeevev, «Ceramic membranes with mixed conductivity and their application», *Russ. Chem. Rev.*, vol.82, pp.772-782 (2013).

Технологические особенности адаптации катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных ТОТЭ

Н.В.Лысков¹, М.З.Галин¹, Л.С.Леонова¹, Г.Н.Мазо²

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*

Technological features of adaptation of cathode materials based on praseodymium cuprate for intermediate-temperature SOFCs

N.V.Lyskov¹, M.Z.Galin¹, L.S.Leonova¹, G.N.Mazo²

¹*Institute of Problems of Chemical Physics, RAS, Academician 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

В настоящее время адаптация катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) к условиям эффективного функционирования в интервале средних температур (СТ) 500-750 °С является одним из ключевых направлений исследований в области технологического усовершенствования ТОТЭ. Высокая электрохимическая активность катода в реакции восстановления кислорода может быть достигнута за счет поиска новых материалов, представляющих собой альтернативную замену традиционно используемого катода $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), активность которого вследствие высокого активационного барьера в интервале средних температур низка. Другим перспективным направлением, связанным с повышением электрохимической активности катодов ТОТЭ, является разработка способов модификации границы электрод/электролит, целью которых является увеличение площади реакционной зоны, а также количества активных реакционных центров, на которых происходит реакция восстановления кислорода.

С точки зрения альтернативной замены катода LSM в ТОТЭ весьма перспективным представляется использование купрата празеодима Pr_2CuO_4 (PCO), обладающего слоистой структурой [1,2]. Этот состав по совокупности термических, электропроводящих и электрохимических свойств является наиболее перспективным кандидатом на роль нового эффективного катода СТ-ТОТЭ среди купратов редкоземельных элементов Ln_2CuO_4 (Ln=La, Nd и др.) [3-7].

Для адаптации PCO к условиям средних температур проведен сравнительный анализ различных подходов, направленных на повышение его электрохимической активности в реакции восстановления кислорода. Изучено влияние гетеро- и изовалентного допирования PCO на электропроводящие и электрохимические свойства, а также возможность повышения электрохимической производительности за счет перехода от однофазного электрода к композитному. Рассмотрена модификация поверхности твердого электролита GDC и ее влияние на активность электрода. Основными подходами, направленными на повышение электрохимической производительности границы электрод/электролит, являлись обработка поверхности твердого электролита GDC методом лазерного излучения и введение добавки Pr_6O_{11} методом инфильтрации.

В качестве примера практического использования проведены испытания катода на основе PCO, допированного оксидом лантана, в составе трубчатого ТОТЭ. Показано, что мощностные характеристики топливной ячейки с таким катодом ($P_{\max} = 615 \text{ мВт/см}^2$ при $T=850^\circ\text{C}$) в 1.5 раза превосходят параметры трубчатого ТОТЭ с традиционным катодом на основе LSM ($P_{\max} = 430 \text{ мВт/см}^2$ при $T= 850^\circ\text{C}$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-08-00454).

Литература

- [1] H.Y. Hwang, S.W. Cheong, A.S. Cooper, L.W. Rupp Jr., B. Batlogg, G.H. Kwei, Z. Tan. “Crystallographic evolution, $T' \rightarrow T^* \rightarrow T$, in $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.” *Physica C*, vol.192, pp.362-371 (1992).
- [2] M.S. Kaluzhskikh, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Y. Liu, G. Svensson, Z. Shen. “High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd and Sm .” *J. Solid State Chem.*, vol.184, pp.698-704 (2011).
- [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, pp.18357–18364 (2012).
- [4] K. Zheng, A. Gorzkowska-Sobaś, K. Świerczek. “Evaluation of Ln_2CuO_4 (Ln : La , Pr , Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4089-4095 (2012).
- [5] L.M. Kolchina, N.V. Lyskov, D.I. Petukhov, G.N. Mazo, “Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells.”, *J. Alloys Compd.*, vol.605, pp.89–95 (2014).
- [6] 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).
- [7] N.V. Lyskov, L.M. Kolchina, M.Z. Galin, G.N. Mazo. “Development of lanthanum-doped praseodymium cuprates as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.” *Solid State Ionics*, vol.319, pp.156-161 (2018).

Оптимизация катодного контактного состава на основе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ для применения в батареях ТОТЭ

Д.В.Матвеев, А.И.Иванов, Ю.С.Федотов, В.В.Хартон, Е.А.Агаркова, С.И.Бредихин

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

Optimization of cathode contact composition based on $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ for application in SOFC batteries

D.V.Matveev, A.I.Ivanov, Yu.S.Fedotov, V.V.Kharton, E.A.Agarkova, S.I.Bredikhin

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

e-mail: matveev@issp.ac.ru

Батарея ТОТЭ представляет собой ряд механически и электрически соединенных мембранно-электродных блоков (МЭБ) и токовых коллекторов. Для организации токосъема необходимо обеспечить хороший контакт между керамическими электродами МЭБа и контактными поверхностями биполярных и концевых токовых коллекторов.

На рис.1 представлено схематическое изображение разреза сборки, состоящей из трех токовых коллекторов и трех МЭБов.

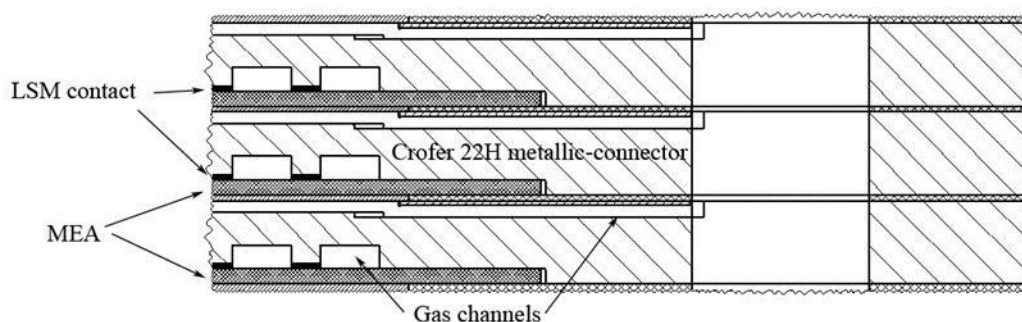


Рисунок 1. Схематическое изображение разреза сборки батареи топливных элементов

Контакт между анодным электродом, содержащим в себе никель, и металлическим коллектором достигается путем прижима контактных никелевых сеток с использованием проводящего керамического анодного состава. Т.к. в анодной камере присутствует только восстановительная атмосфера, то контактная сетка не окисляется. Однако для обеспечения контакта между катодным электродом и коллектором такой подход не применим. В воздушной атмосфере при высокой температуре контактные сетки подвержены быстрому окислению. Использование контактных сеток из благородных металлов существенно удорожает технологию. Поэтому для организации надежного токосъема в катодной камере нужно использовать проводящий керамический катодный состав. При сборке батареи ТОТЭ производится высокотемпературная термическая обработка всей конструкции. Герметизация батареи и разделение анодного и катодного пространств батарей ТОТЭ проводится с помощью высокотемпературных стекол, которые являются главным лимитирующим фактором. Температура обработки подбирается таким образом, чтобы образовавшаяся в результате кристаллизации фаза обладала коэффициентом термического расширения (КТР), сравнимым с КТР материалов батареи (в первую очередь – с КТР мембраны анионного проводника). Таким образом, температура спекания блока электролит-поддерживающих

ТОТЭ должна быть по возможности минимальна и находиться в температурном интервале 900-950 °С и не превышать рабочие температуры ТОТЭ более чем на 100°С, т.к. при высокой температуре поверхность стальных токовых коллекторов окисляется, что приводит к повышению электросопротивления контактов «токовый коллектор-электрод» и последующей деградации мощностных характеристик ТОТЭ.

Нами был предложен способ изготовления и нанесения контактного катодного состава на основе $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$. Показано, что исходные порошки, полученные глицин-нитратным методом по модификации Печини, требуют предварительной подготовки. Определены оптимальные параметры перемола. Подобраны параметры режима спекания контактной пасты, которые согласуются с теми же для герметизирующего стекла. Изготовлена экспериментальная сборка ТОТЭ с использованием контактной катодной пасты. Показано, что электрохимические характеристики отдельных МЭБов соответствуют заявленным и удельная мощность достигает 0.25 Вт/см² (рис.2).

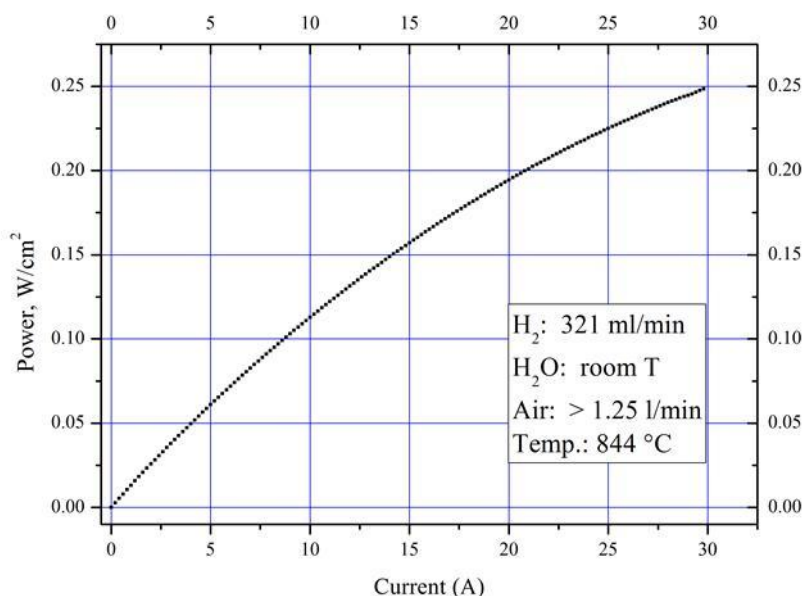


Рисунок 2. Удельная мощностная характеристика экспериментальной сборки ТОТЭ, в расчёте на 1 МЭБ

Проведены кратковременные ресурсные испытания, в ходе которых не было выявлено деградации сборки.

Исследование активности гибридных электрокатализаторов в РВК

Р.М.Меншарапов^{1,2}, Д.Д.Спасов^{1,3}, С.В.Акелькина¹, Г.Р.Киселев^{1,2} и В.Н.Фатеев¹

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

²Национальный исследовательский университет "МФТИ", 117303, Москва, ул. Керченская, д.1А к.1

³Национальный исследовательский университет "МЭИ", 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

The activity-research of hybrid electrocatalysts in ORR

R.M.Mensharapov^{1,2}, D.D.Spasov^{1,3}, S.V.Akel'kina¹, G.R.Kyselev^{1,2} and V.N.Fateev¹

¹National Research Center «Kurchatov Institute», 123182, Moscow, Kurchatov Square, 1

²Moscow Institute of Physics and Technology, 117303, Moscow, Kerchenskaya, 1A/1

³National Research University "Moscow Power Engineering Institute", 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya, 14

e-mail: ruslan.mensharapov@gmail.com

Электрокатализатор во многом определяет эффективность работы топливного элемента с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ), в частности, в катодной реакции электровосстановления кислорода (РВК) – сложном и энергоемком процессе, сопровождающемся переносом 4х электронов. Кроме этого, на катоде имеет место коррозия носителя катализатора, что сказывается на его долговечности. Актуальные исследования также направлены на снижение стоимости платинового катализатора путем уменьшения содержания драгоценного металла и увеличения стабильности катализатора для повышения ресурса ТЭ в целом [1].

Для улучшения показателей электрокатализаторов используется допирование платины различными соединениями, среди которых наиболее перспективными являются оксиды металлов, например, TiO_x , NiO_x , SnO_x . Такие гибридные катализаторы имеют достаточно высокую активность, способность к окислению каталитических ядов, таких как СО, метанол, этанол, а также ингибируют процесс деградации носителя [2-4]. На основании результатов работы [3], в случае содержания олова 5% и 10% наблюдался эффект увеличения стабильности за счет образования гетерогенных Pt-SnO_2 кластеров, препятствующих агрегации платиновых частиц и деградации углеродного носителя. При этом наибольшую стабильность проявляет катализатор состава $^{20}\text{Pt}^{10}\text{Sn/C}$ - на 40 % выше, чем Pt^{20}/C в аналогичных условиях проведения ускоренного стресс-тестирования.

Для анализа эффективности катализатора в РВК применяется метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Согласно теории Коутецкого-Левича, поляризационный ток складывается из кинетической и диффузионной составляющих (уравнение 1). Изменение скорости вращения рабочего электрода позволяет определить кинетический ток и активность электрокатализатора.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFkC_{O_2}^b} - \frac{1}{0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (1)$$

В рамках данной работы, в качестве допирующей добавки был рассмотрен диоксид олова SnO_2 . Были синтезированы образцы катализаторов $\text{Pt}^{20}\text{SnO}_2^x/\text{C}$, где x – массовое содержание диоксида олова, изменяется от 0 до 20 масс.%. Так как равномерность каталитической пленки на поверхности дискового электрода оказывает влияние на форму поляризационных кривых, и как следствие, на точность конечного результата [5], особое

внимание было уделено методу нанесения каталитического слоя. С помощью метода сушки каталитических чернил под вакуумом были получены тонкие равномерные пленки (рис.1).

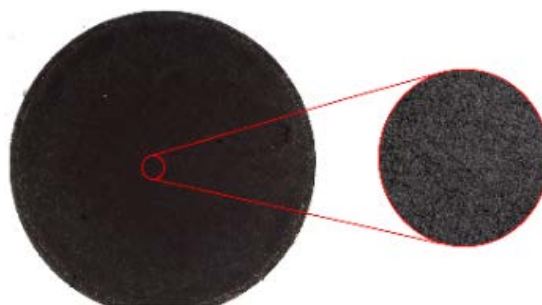


Рисунок 1. Оптические микрофотографии каталитической пленки на поверхности дискового электрода (увеличение: 10× - левая, 250× - правая фотография)

Была проведена регистрация поляризационных кривых РВК при различных скоростях вращения дискового электрода (рис.2). Также были определены активности исследуемых электрокатализаторов (табл.1). Установлен оптимальный состав катализатора $^{20}\text{Pt}^{10}\text{Sn}/\text{C}$ с максимальным значением активности среди модифицированных оловом катализаторов: специфическая активность составила $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$, массовая $132 \text{ mA}/\text{mg}^2$.

Таблица 1

Активность $\text{Pt}^{20}\text{SnO}_2^x/\text{C}$ электрокатализаторов

Catalyst	EASA _{г/г}	L _{г/г}	i_k _{г/г}	SA _{г/г}	MA _{г/г}
20wt%-Pt/C	60	0,02	3,1	0,26	154
40wt%-Pt/C	32	0,05	3,24	0,20	65
20wt%-Pt/10wt%-SnO ₂ /C	52	0,009	1,2	0,25	132
20wt%-Pt/5wt%-SnO ₂ /C	55	0.03	3.77	0.23	126
20wt%-Pt/C ^[6]	65	0,0143	-	0,26	190
20wt%-Pt/C ^[7]	55	-	-	0,33	180
40wt%-Pt/C ^[6]	36	0,14	-	0,31	110
40wt%-Pt/C ^[7]	49	-	-	0,54	260
20wt%-Pt/10wt%-SnO ₂ /C ^[8]	45	0,002	0,24	0,27	122

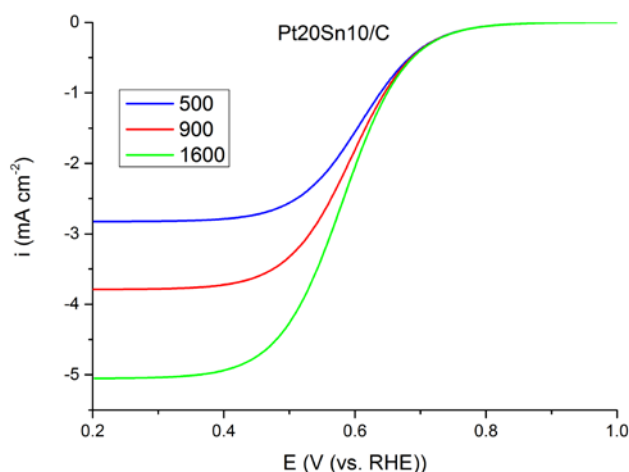


Рисунок 2. Поляризационные кривые электрокатализатора Pt²⁰/SnO₂¹⁰/C при различных скоростях вращения электрода

На основании полученных результатов, наибольшей активностью в РВК среди модифицированных оловом платиновых электрокатализаторов обладает Pt²⁰Sn¹⁰/C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках исследовательского проекта № 18-29-23030.

Литература

- [1] Asset, Tristan, et al. "Activity and durability of platinum-based electrocatalysts supported on bare or fluorinated nanostructured carbon substrates", *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (6), F3346 (2018).
- [2] Kang, SungYeon, HuiJung Kim, and Yong-Ho Chung. "Recent developments of nano-structured materials as the catalysts for oxygen reduction reaction", *Nano convergence*, 5 (1), 13 (2018).
- [3] Spasov, Dmitry D., et al. "On the Influence of Composition and Structure of Carbon-Supported Pt-SnO₂ Hetero-Clusters onto Their Electrocatalytic Activity and Durability in PEMFC.", *Catalysts*, 9(10), 803 (2019).
- [4] Pushkarev, Artem S., et al. "Pt/C and Pt/SnO_x/C catalysts for ethanol electrooxidation: rotating disk electrode study", *Catalysts*, 9 (3), 271 (2019).
- [5] Garsany, Yannick, et al. "Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", 6321-6328 (2010).
- [6] Gasteiger, Hubert A., et al. "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B: Environmental* 56.1-2 (2005): 9-35.
- [7] Yannick Garsany, et al. "Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662, 396–406, (2011).
- [8] Fabbri, Emiliana, et al. "Boosting Pt oxygen reduction reaction activity by tuning the tin oxide support." *Electrochemistry Communications*, 83, 90-95, (2017).

Physical and chemical basis of low-temperature technology of obtaining catalytic and functional materials based on non-ferrous (Ni, Co) and refractory (W, Re, Ru) metals alkoxides

I.A.Mikheev, E.S.Kulikova, O.V.Chernyshova, D.V.Iordan, N.S.Pitelin

MIREA-Russian Technological University, 119571, Moscow, Vernadsky Avenue 86

e-mail: mikheev.sctc@gmail.com

Functional (including ultra- and nano-sized) materials based on the transitional d-elements of the VI-VIII groups of the periodic system have broad prospects for application in the 21st century's critical industries, including precision mechanical engineering (production of heat-resistant and magnetic materials) and clean energy processing. Bioenergy is part of the clean energy concept. For example, biomass is one source of energy, and bioethanol is its primary processing product. Nanocomposite catalytic materials are used to produce the necessary fuel hydrocarbons from bioethanol. Alcoxotechnology is one of the methods of «green» chemistry, allowing the controlled synthesis of precursors to produce functional metallic and catalytic nanocomposite materials.

In this work, for the first time is performing methods of reproducible synthesis of bimetallic complexes of rhenium-ruthenium ($\text{Re}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{12}$, $\text{Re}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$), rhenium-cobalt, rhenium-nickel, rhenium-tungsten, and trimetallic complexes: rhenium-nickel-ruthenium ($\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_{4-(x+y)}\text{Ni}_x\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$), rhenium-nickel-cobalt, rhenium-cobalt-ruthenium. The produced complexes are characterized by IR spectroscopy, X-ray phase analysis, and elemental analysis. The methods of characterization used corroborate the quantum-chemical calculations' data, which established the principle possibility of substituting rhenium atoms for ruthenium atoms in tetrahedral clusters while preserving the cyclic structure [1].

For the first time obtained with a low-temperature reduction at 650°C 1 atm of hydrogen and a reduction in the autoclave reactor at 650°C and 5 atm of hydrogen a group of alloys (Re-Ru, Re-W, Re-Ni, Re-Co, Re-Co-Ru, Re-Co-Ni) with the use of corresponding alkoxides as precursors. Methods of reproducible synthesis of alloys containing Re, Ru, Ni, Co, W using alkoxo-precursors have been developed. The resultant alloys are characterized by the X-ray phase analysis at two stations (D2 PHASER Bruker Germany and XSA-«Diffractometer station «Belok»). The results of the studies confirm the presence of metallic phases. The effect of the electrically conductive additive on the composition of the resultant alloy has been established.

In the course of the work, it is proved that transition metal alkoxides can be used as precursors for catalytic nanocomposite materials. The resultant complexes were used as active components of catalysts on the matrix $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the reactions of the transformation of ethanol into butanol-1 and hexanol-1, the reaction of the transformation of ethanol and the co-transformation of 80 % vol. ethanol and 20 % vol. glycerine and reactions of ABE fermentation products to hydrocarbons. The Re-Ru/ Al_2O_3 catalysts, derived from isopropylate and methylate, have been found to yield hydrocarbons of 11 mass. % more than Ta-Re/ Al_2O_3 and 13 mass. % more than Re-W/ Al_2O_3 catalysts.

This work performed with the financial support of the RTU MIREA Grant («NICH ICMR 21/20») for the promotion of innovation in science and technology priorities.

References

- [1] Kulikova E.S. Structure and thermodynamic stability of oxoalkoxy derivatives of rhenium and ruthenium $\text{M}_x\text{N}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (M, N = Re, Ru; X = 4-0) /E.S. Kulikova, D.V. Drobot, V.G. Yarzhemsky, E.G.Ilyin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol.63, No11, p. 1425-1431 (2018).

Исследование свойств композитных катодов на основе $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.2-0.4$)

**А.В.Никонов¹, Н.Б.Павздерин¹, В.Р.Хрустов¹, И.В.Семенова¹, К.А.Кутербек²,
К.Ж.Бекмырза², О.И.Гырдасова³**

¹Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010008, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева, д. 2, Республика Казахстан

³Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Investigation of properties of composite cathodes based on $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.2-0.4$)

**A.V.Nikonov¹, N.B.Pavzderin¹, V.R.Khrustov¹, I.V.Semenova¹, K.A.Kuterbekov²,
K.Zh.Bekmyrza², O.I.Gyrdasova³**

¹Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, 620216, Yekaterinburg, Amundsena 106

²L.N. Gumilev Eurasian National University, 010008, Nur-Sultan, Satpaeva 2, Kazakhstan

³Institute of Solid-State Chemistry, Ural Branch RAS, 620990, Yekaterinburg, Pervomaiskaya 91

e-mail: nikonov@iep.uran.ru

Разработка катодов с высокими рабочими характеристиками – одна из ключевых проблем в создании высокоэффективных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Сложность задачи заключается в жестких требованиях, которые предъявляются к катодному материалу: химическая и термомеханическая совместимость с другими компонентами ТОТЭ, высокая проводимость, высокая каталитическая активность к реакции восстановления кислорода, фазовая и структурная стабильности при рабочих условиях. В ряде работ [1-3] было показано, что перовскиты на основе ферро-кобальтита празеодима являются перспективными катодными материалами. При этом широко распространённым подходом для улучшения характеристик электродов ТОТЭ является использование композитного электрода – смеси электродного и ион-проводящего материала. Это позволяет значительно расширить зону электрохимической реакции, регулировать КТР, повышать микроструктурную стабильность электрода и адгезию к электролиту [4]. В данной работе представлено исследование свойств катодных материалов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ $x=0.2-0.4$ (PSFC) и композитов на их основе. Изучены кинетика спекания, КТР, проводимость и поляризационное сопротивление в контакте с электролитом $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC).

Порошок электролитного материала GDC был получен методом лазерного испарения. Исходные порошки катодных материалов PSFC были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве реактивов были использованы $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), и SrCO_3 (ч.д.а.). Стехиометрические смеси реагентов растворяли в 0,1 N растворе HNO_3 до получения гомогенного раствора. В качестве горючего вещества использовали двукратный объем этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (х.ч.). Реакционную смесь нагревали до начала развития СВС процесса. Заключительным этапом являлся отжиг при 1100 °С. 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.

Порошок GDC состоял из частицы, близкой к сферической форме, со средним размером 25 нм. Порошки PSFC состояли из двух фракций частиц: крупных агломератов неправильной формы размером 1–3 мкм и мелких округлых частиц размером меньше 0.4 мкм. Все порошки были однофазны. PSFC имели перовскитную структуру с орторомбической симметрией, а GDC – кубическую флюоритную структуру.

Композиты получали путем тщательного смешивания исходных порошков PSFC и GDC в объемных соотношениях 3:2, 1:1 и 2:3. Для достижения гомогенности композита использовалась ультразвуковая обработка смеси (диспергатор УЗГ8-0.4/22) с последующим перемешиванием в гравитационном смесителе в течение 2 суток.

Кинетику спекания материалов исследовали на дисковых образцах, спрессованных до относительной плотности $\sim 0,6$. Измерение линейного расширения материалов проводили на образцах в виде брусков, спеченных до плотностей, близких к теоретическим. Термомеханические свойства исходных и композитных материалов исследовали с помощью дилатометра Dil 402C.

Исследование кинетики спекания показало, что увеличением содержания Sr в составе PSFC сдвигает кривую усадки в более высокотемпературную область. Температура начала спекания (температура при которой усадка образца начинает преобладать над термическим расширением) GDC (~ 740 °C) на 100–150 °C ниже, чем PSFC. Это связано со значительным различием в размерах частиц исходных порошков. Кинетика спекания композитов значительно отличается от спекания чистых PSFC и значительно ближе к GDC. При этом с увеличением содержания GDC в композитах уменьшалась температура начала спекания и увеличивалась скорость спекания.

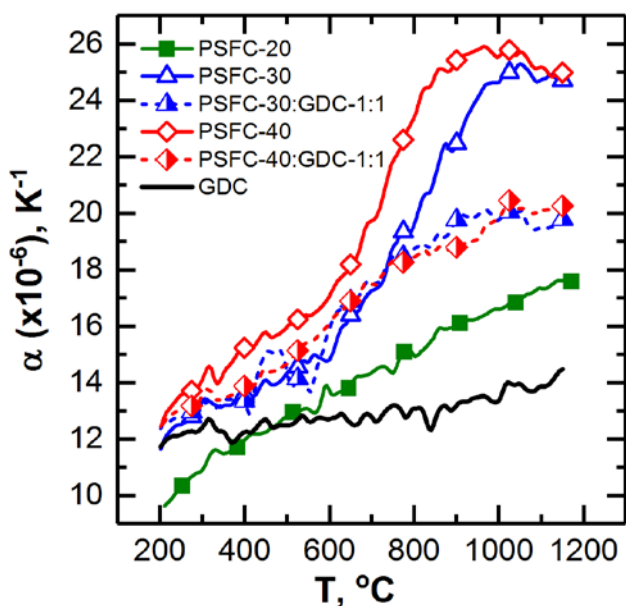


Рисунок 1. Температурная зависимость КТР исследуемых материалов

Температурная зависимость КТР исследованных материалов представлена на рис. 1. Видно, что с увеличением содержания Sr увеличивается КТР PSFC. Кроме того, КТР всех исследованных составов увеличивается с ростом температуры. Причем для составов с высоким содержанием Sr (PSFC-30 и PSFC-40) наблюдается резкое увеличение значения КТР при 600–800 °C, тогда как КТР PSFC-20 увеличивается монотонно. КТР композитов ожидаемо ближе к КТР электролита GDC, чем исходных катодных материалов PSFC, особенно в высокотемпературной области.

Проводимость материалов измеряли 4-х зондовым методом на постоянном токе на образцах в виде прямоугольных параллелепипедов. Образцы PSFC спекали при 1400 °C (10 ч), композиты PSFC:GDC – при 1250 °C (7 ч).

Проводимость PSFC увеличивается с увеличением содержания Sr. Так проводимость PSFC-40 (186 См/см) в более чем 3 раза выше проводимости PSFC-20 (59 См/см) при 800 °C. Причем на температурных зависимостях проводимости PSFC наблюдается экстремум, температура которого определяется составом: температура максимума проводимости уменьшается с увеличением содержания Sr. Проводимость композитов закономерно уменьшается с увеличением в составе доли GDC. Введение 60 об.% GDC снижает проводимость составов приблизительно в 7 раз.

Поляризацию катодов измеряли в атмосфере застойного воздуха методом импедансной спектроскопии (Solartron SI-1260/1287) на симметричных ячейках. Для изготовления ячеек использовали диски электролита GDC, на которые методом окрашивания наносили электроды. Припекание катодов производили при температуре 1100°C с выдержкой 1 час.

Поляризационное сопротивление исследованных составов PSFC снижалось с ростом Sr. Наименьшим поляризационным сопротивлением обладает состав PSFC-4020 (0.05 Ом·см² при 850°C). Использование композитов в качестве катодов позволило в ряде случаев улучшить их характеристики.

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, N2, 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, N16, pp.6852-6860 (2009).
- [3] 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, N1, pp.18–22 (2011).
- [4] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, «Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: A brief review», *J. Solid State Electr.* vol.12, pp.1367-1391 (2008).

Получение плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ методом магнетронного распыления

**Н.Б.Павздерин¹, А.А.Соловьев², А.В.Никонов¹, А.В.Шипилова², С.В.Работкин²,
В.А.Семенов², А.С.Гренадеров², К.В.Оскомов²**

¹ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106

²ИСЭ СО РАН, 634055, Томск, пр. Академический, д.2/31

Fabrication of the dense $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ sublayer by magnetron sputtering

**N.B.Pavzderin¹, A.A.Solovyev², A.V.Nikonov¹, A.V.Shipilova², S.V.Rabotkin², V.A.Semenov²,
A.S.Grenaderov², K.V.Oskomov²**

¹Institute of Electrophysics, Ural Branch RAS, 620216, Yekaterinburg, Amundsena 106

²Institute of High Current Electronics SB RAS, 634055, Tomsk, Academic av., 2/3

e-mail: nipavzderin@iep.uran.ru

В настоящее время в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве катодов используются пористые слои, а основным методом улучшения их характеристик является расширение трехфазной границы за счет оптимизации состава и микроструктуры. Однако недавно было показано, что формирование плотного катодного слоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границе электролит-пористый электрод также приводит к снижению поляризационных потерь.

Основной целью данной работы является создание плотного подслоя $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ методом магнетронного распыления на границе пористый катод $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ – электролит $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ и исследование его влияния на поляризационное сопротивление.

В качестве материала подложек, на которые наносился плотный подслой, использовали $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). Исходный порошок был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Рентгенофазовый анализ, показал, что порошок однофазен и имеет тригональную решетку. Образцы готовили путем прессования и последующего спекания при температуре 1400°C (5 ч). Характерные размеры подложек составляли: диаметр 12 мм, толщина 0,7 мм. Плотность спеченных подложек составляла 93-95% от теоретической.

Ранее было показано, что состав $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ является хорошим катодным материалом для LSGM [1]. Однако известно, что при магнетронном напылении химический состав покрытия отличается от состава мишени (в случае многокомпонентных материалов). Причем величина этого отличия зависит как от условий получения покрытий, так и исходного химического состава мишени (элементов, входящих в состав, и их соотношений). Авторам не удалось найти данных по получению покрытия $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ методом магнетронного распыления. Поэтому для нанесения катодного слоя, близкого по химическому составу к описанному ранее, использовались два разных состава: $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG-6005); $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,93}\text{Ga}_{0,07}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG-5007). Исходные порошки также были получены методом СВС. Мишени LSFG были спечены при температуре 1300°C (5 ч). После спекания мишени LSFG имели диаметр 74 мм и толщину 4.5 мм. Плотность мишеней составляла 92%. Спеченные мишени однофазны и имели ромбоэдрическую структуру.

Нанесение покрытий методом магнетронного распыления выполняли на вакуумной установке, изготовленной в Институте сильноточной электроники СО РАН. Поскольку слой катодного материала LSFG обладает достаточной электронной проводимостью, то нанесение производили методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока (DC). Расстояние от мишени до подложки составило 120 мм.

Полученные покрытия были аттестованы методом рентгеновского анализа на дифрактометрах D8 DISCOVER и Shimadzu XRD 6000 ($\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$ $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Обработка выполнена с использованием программ: TOPAS 3 и POWDER CELL 2.4 с использованием баз данных PDF 4+. Для исследования морфологии поверхности, микроструктуры поперечного излома, и определения элементного состава покрытий использовались электронные микроскопы: JSM 639LV с системой энергодисперсионного анализа EDS X-max 80 и Philips SEM-515, оснащённый микроанализатором EDAX ECON IV.

В ходе предварительных экспериментов на кремниевой подложке были определены оптимальные параметры разряда для нанесения катодного слоя: $P=300 \text{ Вт}$ ($U \approx 280 \text{ В}$, $I \approx 1,1 \text{ А}$). При этих условиях реализовывались как приемлемая скорость нанесения покрытия, так и долговечность мишени.

Рентгенофазовый анализ покрытий, полученных при использовании мишени LSFG-6005, показал, что напыление как в атмосфере Ar, так $\text{Ar}+\text{O}_2$ приводит к формированию аморфного покрытия. Дополнительный отжиг при 600°C (2 ч) не приводит к структурным изменениям, тогда как отжиг при 800°C (2 ч) позволяет частично кристаллизовать аморфную фазу. После отжига покрытие полученное в атмосфере Ar содержало $\approx 6 \text{ об.}\%$ кристаллической фазы представляющей собой твёрдый раствор с ромбоэдрической решеткой, S.G.: $R\text{-}3\text{cN}$, периоды $a \approx 5,513 \text{ \AA}$, $c \approx 13,494 \text{ \AA}$ и размер области когерентного рассеяния (ОКР) $\approx 14 \text{ нм}$. Покрытие, полученное в смеси $\text{Ar}-\text{O}_2$ после отжига при 800°C , содержит большее количество кристаллической фазы ($\approx 20 \text{ об.}\%$), которая характеризуется той же симметрией и очень близкими параметрами решетки: $a = 5,48 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 13,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$, ОКР $\approx 14 \text{ нм}$. В то же время анализ, выполненный при малых углах рассеяния на дифрактометре Shimadzu XRD 6000, покрытия полученного при использовании мишени LSFG-5007 в атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ и дополнительно отожжённый при 800°C (2 ч) показал, что оно не содержит аморфной составляющей, а представляет собой однофазный твердый раствор с ромбоэдрической решеткой ($a \approx 5,5355 \text{ \AA}$, $c \approx 13,3917 \text{ \AA}$, ОКР $\approx 32 \text{ нм}$).

Анализ элементного состава катодных покрытий показал, что наибольшее влияние на химический состав покрытия оказал химический состав мишени, тогда как варьирование атмосферы и дополнительный отжиг повлияли незначительно. Отличие состава мишени и покрытия объясняется различием коэффициентов распыления элементов мишени и частичной потерей элементов при их транспортировке от мишени к подложке. В покрытиях, выросло содержание La и Ga, но уменьшилось содержание Sr и Fe. Причем отношение количества элементов А-катиона в покрытии к их количеству в мишени для обеих исследованных мишеней приблизительно равно и составляет 1,6-1,8 и 0,4-0,47 для La и Sr, соответственно. Тогда как, отношение для Fe и Ga отличаются более существенно: для мишени LSFG-6005 отношение Fe и Ga составляют 0,82 и 4,4, соответственно, а для мишени LSFG-5007 – 0,98 и 1,3, соответственно. Наиболее близкий к желаемому состав покрытия $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Fe}_{0,91}\text{Ga}_{0,09}\text{O}_{3-\delta}$ был получен из мишени LSFG-5007 в атмосфере Ar при давлении 0,32 Па и отжиге на 800°C . В связи с этим дальнейшие эксперименты были выполнены с использованием этой мишени.

Катодные слои наносили на обе стороны подложки LSGM для дальнейших электрохимических исследований. Были получены симметричные образцы с различной толщиной катодного слоя от 200 до 2500 нм. Исследование микроструктуры сколов

полученных образцов не выявило каких-либо дефектов и отслоений на границе катод-электролит (рис. 1а). Это говорит о хорошей адгезии покрытий к подложке. На поверхности слоя, в целом ровной, наблюдаются отдельные каверны размером 0,5-3 мкм (рис. 1б). Дополнительный отжиг не приводит к образованию дополнительных дефектов. Таким образом, получены симметричные образцы со структурой плотный катод-электролит для исследования поляризационных характеристик методом импедансной спектроскопии.

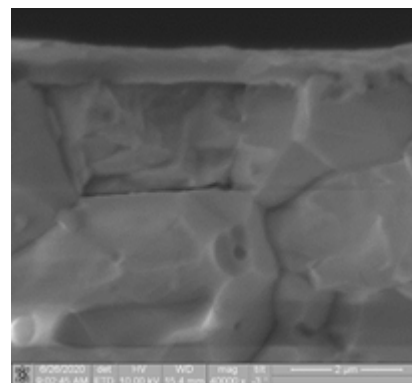
На симметричные образцы с плотным подслоем LSFG методом окрашивания были нанесены пористые катоды $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$. Для сравнения был изготовлен образец без плотного подслоя. Электроды припекали при температуре: 1050°C с выдержкой 1 час. Спектры импеданса снимали при напряжении 15 мВ в диапазоне частот 0,5 МГц - 0,1 Гц с помощью ELINS P-40X. Измерения проводили в застойном воздухе, при температурах $850-650^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2 введение плотного подслоя позволяет улучшить характеристики катода. Так подслои толщиной 600 и 800 нм привели к снижению поляризационного сопротивления при 850°C на ~33 и 43%, соответственно.

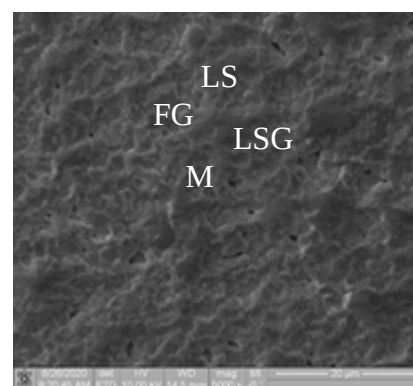
Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 19-38-50118.

Литература

- [1] А.В. Никонов, Н.Б. Павздерин, С.Н. Шкерин, О.И. Гырдасова, А.С. Липилин, «Создание многослойной керамической структуры для топливного элемента на основе катода $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3\text{--}\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Ga})\text{O}_3$ », *Журнал прикладной химии*, т.90, с.307-311 (2017).



а



б

Рисунок 1. Микрофотографии скола (а) и поверхности (б) образца LSGM с нанесенным слоем LSFG толщиной 600 нм

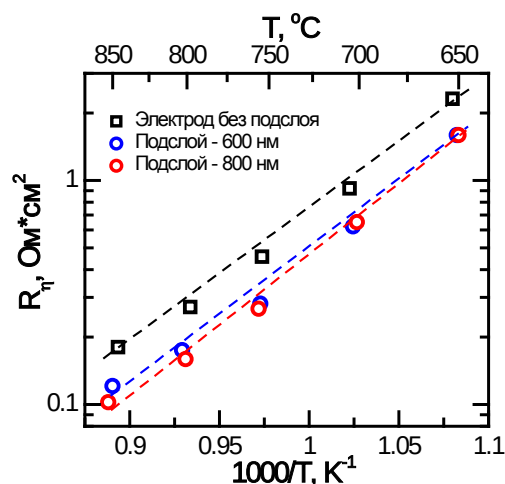


Рисунок 2. Температурные зависимости поляризационного сопротивления образцов LSFG//LSGM//LSFG без и с плотным подслоем

Высокотемпературные пружины сжатия для батарей твердооксидных топливных элементов

**О.В.Пикалов^{1,2}, Д.А.Агарков^{1,2}, А.А.Мазилкин¹, С.А.Мазуров³, Д.В.Матвеев^{1,2},
Ю.С.Федотов^{1,2}, В.В.Хартон¹, О.П.Шаболдо³, С.И.Бредихин^{1,2}**

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

²МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9

³АО «ЦНИИМ», 191014, Санкт-Петербург, ул. Парадная, д. 8

High-temperature compression springs for solid oxide fuel cells stacks

**O.V.Pikalov^{1,2}, D.A.Agarkov^{1,2}, A.A.Mazilkin¹, S.A.Mazurov³, D.V.Matveev^{1,2},
Yu.S.Fedotov^{1,2}, V.V.Kharton¹, O.P.Shaboldo³, S.I.Bredikhin^{1,2}**

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

*2Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny,
Moscow region, Institutskiy per., 9*

3Central Research Institute of Materials, 191014, Saint-Petersburg, Paradnaya str., 8

e-mail: pikalov@issp.ac.ru

Энергоустановки (ЭУ) на базе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) позволяют наиболее эффективным способом преобразовывать химическую энергию окисления водорода и газообразных углеводородов в электрическую и высокопотенциальную тепловую энергию. Ключевой элемент ЭУ на ТОТЭ – батареи ТОТЭ; с целью создания давления, необходимого для герметизации анодной и катодной камер батарей ТОТЭ, а также при их транспортировке применяются высокотемпературные пружины сжатия.

В настоящей работе исследовались высокотемпературные пружины сжатия для применения в батареях ТОТЭ. ТОТЭ с поддерживающим электролитом имеют рабочую температуру в диапазоне около 750-900 °С [1-3], этот тип ТОТЭ является наиболее развитым и наиболее близким к коммерциализации. По этой причине требуются высокотемпературные пружины с такой рабочей температурой для обеспечения сжатия батареи на этапе герметизации на уровне около 0,5-1 кг/см².

Государственный стандарт ГОСТ Р 50753-95 [4] рекомендует использовать сплав 12Х18Н10Т для изготовления пружин, работающих в агрессивных средах. Этот сплав рекомендуется для использования в уплотнениях турбин, предохранительных клапанах, насосах, регуляторах, компрессорах, пружинах с низким магнитным полем для рабочих температур до 300 °С. Для более высоких рабочих температур – до 500 °С – рекомендуется сплав ХН77ТЮР. Рекомендуемые области применения этого сплава довольно близки: уплотнения турбин, запорная арматура, пружины нагревателя, устройства управления реактором, немагнитные пружины. По данному стандарту наиболее высокотемпературные пружины с рабочей температурой до 800 °С рекомендуется изготавливать из сплава ХН70МВЮ-ВД [5,6]. Основное отличие между данными сплавами: самый жаропрочный сплав имеет самое низкое содержание хрома и высокое содержание алюминия, вольфрама и молибдена. Набор рекомендуемых применений следующий: высокотемпературные клапаны, клапаны нагрева, пружины компенсаторов, упругие подвески нагревателей, регуляторы давления. В данной работе исследовались и испытывались пружины, изготовленные из этого сплава, в условиях работы высокотемпературных (800-850 °С) твердооксидных топливных

элементов с целью определения границ применения и изучения процессов, происходящих при длительной эксплуатации пружины.

Изготовленные из сплава ХН70МВЮ-ВД высокотемпературные пружины сжатия были подвергнуты различным обработкам, таким как закалка с различной скоростью, старение и заневоливание. Структура полученных образцов исследовалась методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР ПЭМ, НREM) и рентгенофазового анализа (РФА, X-Ray diffraction). Состав фаз, образующихся при различной обработке, изучался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС, EDX) с использованием приставки для просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (ПСЭМ, STEM). Методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ, EBSD) была определена микроструктура образцов. На всех образцах была измерена микротвердость. Показаны изменения фазового состава образцов в зависимости от обработки. В работе обсуждается корреляция фазового состава, микроструктуры и микротвердости образцов в зависимости от метода их обработки.

В данной работе проводились испытания высокотемпературных пружин, изготовленных из сплава ХН70МВЮ-ВД, в воздушной атмосфере при рабочей температуре от 815-830 °С в сжатом состоянии. Механические характеристики измерялись при помощи нагрузочной машины Instron раз 25-50 часов. Таким образом, за счет частых нагревов и охлаждений между комнатной и рабочей температурами, а также за счет частого снятия нагрузочных кривых пружины проходили более жесткий рабочий режим, чем режим применения в энергетических установках на ТОТЭ. На рисунках 1 и 2 представлены результаты механических испытаний пружины по следующей схеме: раз в 50 часов выдержки при температуре 815 °С (близкой к рабочей температуре ТОТЭ с поддерживающим электролитом, но более высокой, чем верхнее значение рекомендованного для данного сплава по ГОСТ диапазона рабочих температур) пружина охлаждалась до комнатной температуры и нагружалась до сжатия 8 мм, на рисунке 1 показана зависимость длины свободной пружины от времени, а на рисунке 2 – зависимость усилия при сжатии на 8 мм.

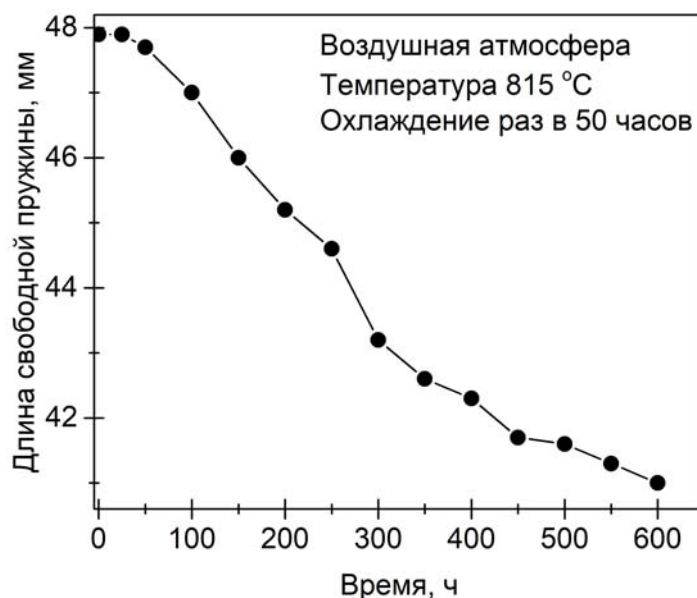


Рисунок 1. Зависимость длины свободной пружины от времени выдержки в воздушной атмосфере при 815 °С

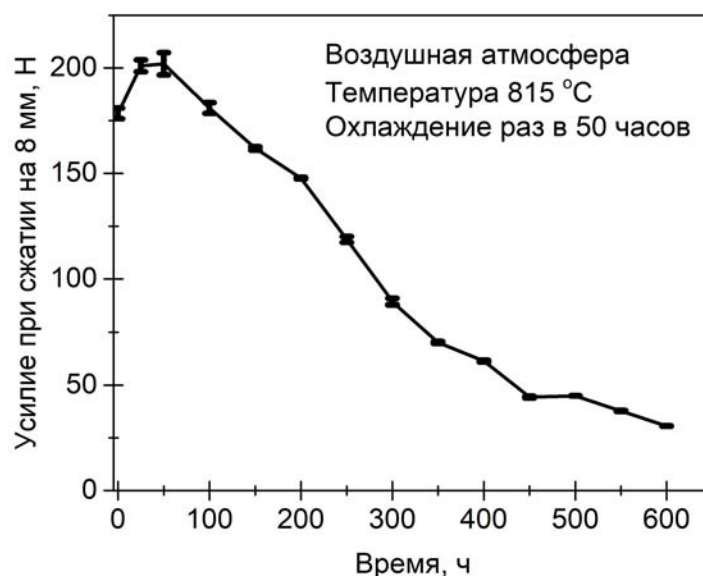


Рисунок 2. Зависимость величины усилия при сжатии пружины на 8 мм от времени выдержки в воздушной атмосфере при 815 °C

В результате проведенных испытаний было показано, что пружины сохраняют достаточное усилие сжатия на протяжении около 300 часов, указанные механические испытания продолжаются. В настоящий момент проводятся работы по применению защитных покрытий с целью снижения скорости разрушения поверхностного слоя пружин при работе в условиях функционирования батарей ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект «Разработка батарей твердооксидных топливных элементов анод-поддерживающей конструкции для высокоэффективного генератора водородной энергетики», номер соглашения 05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714), уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279.

Литература

- [1] D.J. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, “Intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Chem. Soc. Rev.*, vol.37, pp.1568-1578 (2008).
- [2] 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).
- [3] I.N. Burmistrov, D.A. Agarkov, F.M. Tsybrov, S.I. Bredikhin, “Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes”, *Russ. J. Electrochem.*, vol.52, pp.669-677 (2016).
- [4] ГОСТ Р 50753-95 «Пружины винтовые цилиндрические сжатия и растяжения из специальных сталей и сплавов. Общие технические условия» (1995).
- [5] О.П. Шаболдо, Я.М. Виторский, Е.В. Васильев, М.В. Сорокин, «Специализированное пружинное производство ОАО «ЦНИИМ», *Металлообработка*, №3(63), с.48-52 (2011).
- [6] О.П. Шаболдо, Я.М. Виторский, Е.А. Караштин, Е.В. Васильев, М.В. Сорокин, «Пружинные материалы со специальными свойствами из труднодеформируемых высоколегированных, термомеханически упрочняемых сплавов на основе титана, никеля и ниобия», *Новые материалы и технологии производства*, №2(62), с.28-35 (2011).

Получение метано-водородных смесей из природного газа

**Д.И.Потемкин^{1,2}, С.И.Усков^{1,2}, А.М.Горлова^{1,2}, П.В.Снытников^{1,2}, А.С.Брайко^{1,2},
З.А.Федорова^{1,2}, В.А.Кириллов^{1,2}, А.А.Пименов³, В.А.Собянин^{1,2}**

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

²НГУ, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 2

³СамГТУ, 443001, Самара, ул. Молодогвардейская 244

Methane-hydrogen mixtures production from natural gas

**D.I.Potemkin^{1,2}, S.I.Uskov^{1,2}, A.M.Gorlova^{1,2}, P.V.Snytnikov^{1,2}, A.S.Brayko^{1,2},
Z.A.Fedorova^{1,2}, V.A.Kirillov^{1,2}, A.A.Pimenov³, V.A.Sobyanin^{1,2}**

¹Boriskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk, pr. Ak. Lavrentieva 5

²NSU, 630090, Novosibirsk, Pirogova st. 2

³SSTU, 443001, Samara, Molodogvardeyskaya st. 244

e-mail: potema@catalysis.ru

В связи с постепенным переходом к безуглеродной энергетике водородные технологии приобретают все большую актуальность. Однако, быстрый переход к широкому использованию водорода затруднен из-за дефицита инфраструктуры его производства, хранения и транспортировки. В качестве одного из вариантов постепенного перехода к водородному топливу рассматривается применение метан-водородных смесей.

Известен ряд решающих преимуществ метан-водородных смесей перед традиционными жидкими топливами: сокращение суммарной токсичности выхлопов в 1.5-2 раза, относительно невысокой стоимостью, отсутствием вредных примесей, высокое содержание водорода, обеспечивающее при отсутствии смолистых отложений полноту сгорания топлива. Одно из наиболее перспективных направлений - это газотурбинные установки, в режимах холостого хода, где не полностью используется мощность турбины и возможно в качестве топлив использовать разбавленные смеси с иницирующими горение добавками водорода. Схема перевода двигателя на водород-содержащее топливо "hythane" или "hythan" (заранее приготовленная смесь природного газа с 20 % водорода), рассматривалась автомобилестроителями США, Канады, Китая, но не получила широкого практического применения из-за необходимости получения водорода, его промежуточного хранения и транспортировки до заправочной станции. Кроме того, невозможность оперативно изменять состав метано-водородной смеси не позволяет эффективно организовать рабочий процесс турбины. Поэтому целесообразно перейти к использованию в качестве добавок к природному газу не баллонного водорода, а получаемых из магистрального природного газа метан-водородных смесей.

В данной работе рассмотрены термодинамические аспекты и основные подходы к дизайну катализаторов и технологической реализации реакции каталитической паровой конверсии природного газа в метан-водородные смеси с концентрацией водорода 20-27 об.%. Сопоставлены свойства промышленных Ni-содержащих катализаторов паровой конверсии и метанирования оксидов углерода и предложенных Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Ni-MgO-Al₂O₃.

Показано, что 1) приготовленные методом пропитки по влагоемкости с использованием водно-гликолиевого раствора нитрата никеля катализаторы x% Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (x ≈ 5, 9, 12, 15) обладают высокой активностью в реакции низкотемпературной паровой конверсии

природного газа. Данный метод приготовления является простым и удобным способом производства катализаторов для процесса паровой конверсии легких углеводородов. 2) Увеличение количества нанесенного никеля на носитель способствует увеличению активности катализатора в реакции паровой конверсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения 05.607.21.0311, уникальный идентификационный номер — RFMEFI60719X0311.

Технологии компании AVL в области водорода и топливных элементов для Российского рынка

Ю.Рехбергер¹, А.Ю.Гришин²

¹*AVL List GmbH, A-8020, Австрия, Грац, Ханс-Лист-Плац-1*

²*ООО «АВЛ», 127299, РФ, Москва, ул. Б. Академическая, д.5, стр.1*

AVL Hydrogen and Fuel Cell Technologies for Russia

J.Rechberger¹, A.Grishin²

¹*AVL List GmbH, A-8020, Austria, Graz, Hans-List-Platz-1*

²*«АВЛ» GmbH, 127299, RF, Moscow, B. Akademicheskaya st., h.5, b.1*

e-mail: alexander.grishin@avl.com

juergen.rechberger@avl.com

Рассматривают большое количество технологий в области топливных элементов и водородной энергетики. Правительства многих стран принимают свои стратегии развития в этих областях. Ключевые производители и разработчики технологий занимаются исследованиями конечной продукции, от топливных элементов до силовых установок для различных типов применений.

Рынок Российской Федерации имеет здесь свои уникальные особенности. Необходимо учитывать как климатические аспекты, так и модели потребления, а также мощный научно-технический задел российских предприятий и институтов.

AVL List GmbH предлагает своё видение развития водородных технологий и технологий, основанных на топливных элементах для России.

Внутренний риформинг в электролит-поддерживающих твердооксидных топливных элементах

А.В.Самойлов, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин

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

Internal reforming in the electrolyte-supported solid oxide fuel cells

A.V.Samoilov, Yu.S.Fedotov, S.I.Bredikhin

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

e-mail: samoilov@issp.ac.ru

В настоящий момент развития российской науки и техники энергетика и энергосбережение отнесены к приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (приоритет «8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика»). При этом в перечень критических технологий Российской Федерации включены технологии «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику» (пункт 15), а также «Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе» (пункт 27). Развитие систем генерации, трансформации и накопления электрической энергии является определяющим фактором научно-технического развития человечества. Абсолютно любые задачи, стоящие перед людьми на данный момент: от прямой необходимости наращивания энергетических мощностей и гибкости энергетических систем до улучшения экологической обстановки и исследования космоса, непосредственно связаны с развитием электроэнергетики. В настоящее время одной из тенденций развития электрической и тепловой энергетики является переход к распределенной генерации, когда разработчики энергосистемы отказываются от централизованного производства высокой мощности и переходят на производство энергии прямо на месте ее последующего использования: потребление и мощность подбирается исходя из локальных потребностей конкретных устройств.

Таким образом, крайне актуальной становится задача разработки энергетических установок, работающих на углеводородных топливах с хорошей инфраструктурной доступностью с последующим получением водорода прямо в процессе работы на борту энергоустановки. Большой интерес вызывают энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в связи с их высоким КПД, экологичностью и малым уровнем шума, вибрации и выбросов. Водород либо водородсодержащий газ (синтез-газ) является предпочтительным сырьем для использования в топливных элементах. Основная причина - более высокая электрохимическая реакционная способность по сравнению с другими видами топлива, такими как углеводороды, спирты или уголь, из которых он может быть получен [1].

Стандартным процессом получения водорода или синтез-газа из природного газа или других углеводородов является паровой риформинг — сильно эндотермическая реакция, протекающая при температуре 700–800 °С, в присутствии подходящего катализатора. Поэтому для запуска реакции парового риформинга в энергоустановке на топливных элементах необходимо наличие источника тепла.

Вариантом решения данной проблемы является проведение эндотермической реакции паровой конверсии внутри батареи топливных элементов. В этом случае риформинг

протекает либо непосредственно на аноде, либо в топливных каналах. Тепло и водяной пар поступают из электрохимической реакции. Она же помогает сместить равновесие процесса паровой конверсии в сторону образования продуктов реакции, удаляя водород по мере его образования.

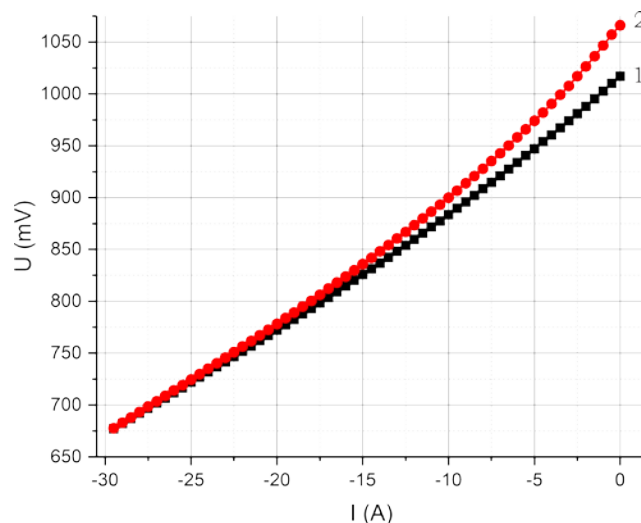


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики электролит-поддерживающего топливного элемента. 1 - Топливо: 74.4% H_2 + 25.6% CO; 2 – Топливо: 69.7% H_2 + 22.6% CO + 7.7% CH_4 .

На рисунке 1 показаны вольтамперные характеристики МЭБ ТОТЭ? измеренные на синтез газе (74.4% H_2 + 25.6% CO) и с замещением части синтез-газа на метан (69.7% H_2 + 22.6% CO + 7.7% CH_4). На рисунке 2 приведён пик метана на хроматограмме. Видно, что содержание метана на выходе из сборки исчезающе мало, а следовательно, протекает процесс внутреннего риформинга.

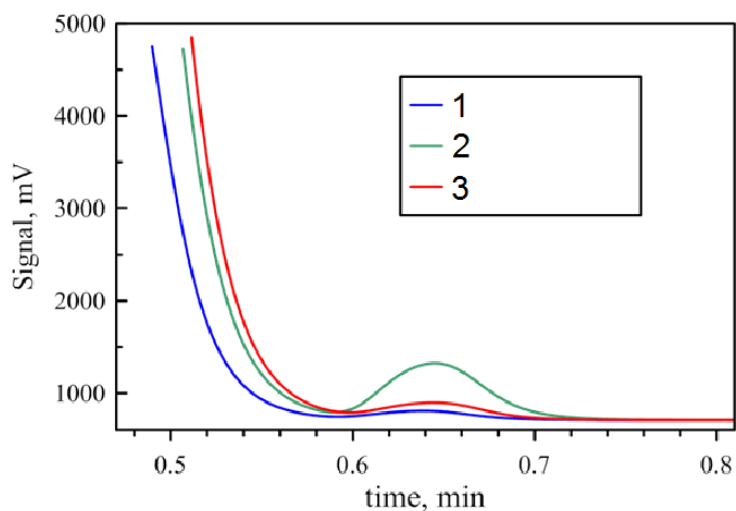


Рисунок 2. Пик метана на хроматограмме. 1 – Содержание метана в выхлопе <0.1% (на входе 1.87%); 2 – Содержание метана в выхлопе 0.99% (на входе 7.7%); 3 – Содержание метана в выхлопе 0.16% (на входе 4.44%).

Литература

- [1] A. Dicks “Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow”, *J. of Power Sources*, vol.61, N1-2, pp.113-124 (1996).

Получение твёрдых электролитов планарного типа в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с помощью микроплоттерной печати

Т.Л.Симоненко¹, Н.П.Симоненко¹, Ф.Ю.Горобцов¹, И.С.Власов², В.Р.Соловей²,
А.В.Шелаев³, Е.П.Симоненко¹, О.В.Глумов⁴, Н.А.Мельникова⁴, М.Г.Козодаев²,
А.М.Маркеев², А.А.Лизунова², И.А.Волков², В.Г.Севастьянов¹, Н.Т.Кузнецов¹

¹ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, д.31

²МФТИ, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

³ООО “НТ-МДТ”, 124460, г. Москва, г. Зеленоград, 4922-й проезд, дом 4, стр. 3

⁴СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Preparation of planar solid electrolytes in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system using microplotter printing

T.L.Simonenko¹, N.P.Simonenko¹, P.Yu.Gorobtsov¹, I.S.Vlasov², V.R.Solovey², A.V.Shelaev³,
E.P.Simonenko¹, O.V.Glumov⁴, N.A.Mel'nikova⁴, M.G.Kozodaev², A.M.Markeev²,
A.A.Lizunova², I.A.Volkov², V.G.Sevastyanov¹, N.T.Kuznetsov¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
31 Leninsky pr., Moscow, 119991, Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology (State University),
9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

³“NT-MDT” Limited Liability company (LLC “NT-MDT”),
proezd 4922, 4/3 Zelenograd, Moscow, 124460, Russia

⁴St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russia

e-mail: egorova.offver@gmail.com

Как известно, поиск альтернативных экологически чистых источников энергии является сегодня актуальным для большинства стран мира. Так, активно разрабатываемым типом подобных устройств генерации электроэнергии являются твердооксидные топливные элементы. Применение в их составе среднетемпературных твёрдых электролитов (как с протонным, так и с кислород-ионным типом проводимости) даёт возможность существенного снижения рабочих температур по сравнению с классически используемым высокотемпературным стабилизированным диоксидом циркония [1-3]. Формирование компонентов топливного элемента в виде планарных структур также является одним из признанных путей снижения рабочих температур твердооксидных топливных элементов, позволяет снизить полное внутреннее сопротивление рабочей ячейки, а также достичь высокой плотности мощности и миниатюризации готового устройства [4]. В последнее время наблюдается активная тенденция к формированию компонентов различных устройств электроники и альтернативной энергетики с помощью печатных технологий [5]. Привлечение методов указанного типа, как неконтактных (струйная печать, аэрозольная печать), так и контактных (микроплоттерная печать, перьевая плоттерная печать), позволяет существенно повысить воспроизводимость функциональных и микроструктурных параметров при одновременном увеличении скорости автоматизированного изготовления планарных наноструктур сложной геометрии.

В данной работе мы изучили возможность формирования планарных наноструктур на основе твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с помощью микроплоттерной печати. Кроме того, подробно исследован процесс получения оксидных нанопорошков методом

программируемого совместного осаждения гидроксидов металлов, подходящих по своим параметрам для использования в качестве дисперсной фазы в соответствующих функциональных чернилах. С помощью широкого комплекса методов была изучена зависимость микроструктуры полученных оксидных наночастиц и их кристаллической структуры от концентрации иттрия. По данным рентгенофазового анализа, полученные нанопорошки и покрытия являются однофазными с кубической кристаллической структурой типа флюорита, а с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было определено электронное состояние и содержание церия и иттрия в составе напечатанных покрытий. Результаты растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показали, что полученные покрытия являются однородными, не содержат дефектов в виде разрывов, а перепад высот на площади 1 мкм^2 составляет 30-45 нм. Методами Кельвин-зондовой силовой и сканирующей емкостной микроскопии исследованы локальные электрофизические характеристики полученных оксидных покрытий (величина работы выхода электрона с поверхности покрытия, значения емкости, построены карты распределения поверхностного потенциала и емкостного контраста по поверхности). С помощью импедансной спектроскопии определена зависимость электрофизических характеристик напечатанных планарных твёрдых электролитов в системе $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ от содержания иттрия и показана перспективность разработанной технологии для изготовления современных среднетемпературных твёрдооксидных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-73-00354).

Литература

- [1] T.L. Simonenko, M.V. Kalinina, N.P. Simonenko et al “Spark plasma sintering of nanopowders in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermediate-temperature solid electrolytes” *Ceram. Int.*, vol.44, N16, pp.19879-19884 (2018).
- [2] T.L. Simonenko, M.V. Kalinina, N.P. Simonenko et al “Synthesis of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ nanopowders and the study of proton conductors fabricated on their basis by low-temperature spark plasma sintering”, *Int. J. Hydrogen Energ.*, vol.44, N36, pp.20345-20354 (2019).
- [3] T.L. Simonenko, M. V. Kalinina, N. P. Simonenko et al. “Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ System”, *Glass Phys. Chem.*, vol.44, N4, pp.314-321 (2018).
- [4] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, A.S. Mokrushin et al “Microstructural, electrophysical and gas-sensing properties of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ thin films obtained by the sol-gel process”, *Ceram. Int.*, vol.46, N1, pp.121-131 (2020).
- [5] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, Ph. Yu. Gorobtsov et al “Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties”, *J. Alloy. Compd.*, vol.832, 154957 (2020).

Прогнозирование производительности и долговечности топливных элементов PEM с использованием физических моделей

Р.Ташль¹, К.Финк¹, А.А.Скрипник²

¹AVL List GmbH, A-8020, Австрия, Грац, Ханс-Лист-Плац-1

²ООО «АВЛ», 127299, РФ, Москва, ул. Б. Академическая, д.5, стр.1

PEM Fuel Cell Performance and Lifetime Prediction Using Multiphysics Simulation

R.Tatschl¹, K.Fink¹, A.A.Skripnik²

¹AVL List GmbH, A-8020, Austria, Graz, Hans-List-Platz-1

²«АВЛ» GmbH, 127299, RF, Moscow, B. Akademicheskaya st., h.5, b.1

e-mail: alexey.skripnik@avl.com

Основными движущими факторами при проектировании силовых установок на основе топливных элементов являются требования к долговечности и производительности, а также к снижению их стоимости.

В процессе проектирования уделяют особое внимание снижению количества критических областей с повышенными концентрациями химических компонентов, определению и сокращению критических рабочих режимов, подбору оптимальных компонентов и материалов, а также оценке срока жизни отдельных элементов.

AVL List GmbH располагает надежными инструментами моделирования для решения перечисленных задач.

Использование свалочного газа в топливных элементах – проблемы примесей в топливе и методы очистки

А.Б.Тарасенко¹, Ю.А.Борисов¹, С.В.Киселева², А.А.Федотов^{1,3}

¹*ОИВТ РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, с2*

²*НИЛ ВИЭ МГУ, 119991, ГСП-1 Москва, Ленинские горы, д.1, строение 19*

³*НИУ «МЭИ», 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14*

Landfill-gas operated fuel cells – fuel contamination problems and purification techniques

A.B.Tarasenko¹, Yu.A.Borisov¹, S.V.Kiseleva², A.A.Fedotov^{1,3}

¹*RAS IJVT, 125412, Moscow, Izhorskaya st., 13, bldg 2*

²*MSU, 119991, GSP-1 Moscow, Leninskye Gory, 1, bldg 19*

³*MPEI, 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14*

e-mail: a.b.tarasenko@gmail.com

Переработке свалочного газа в полезную тепловую и электрическую энергию уделяется большое внимание за рубежом [1]. Под свалочным газом подразумевается смесь газообразных продуктов разложения преимущественно органических отходов, основными компонентами которой являются метан и углекислый газ. Основными источниками свалочного газа служат полигоны твердых коммунальных отходов и поля аэрации. Такой подход к утилизации свалочного газа позволяет решить две проблемы – создания локального источника – по сути – возобновляемой энергии и снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду [2]. В густонаселенных регионах России проблема переработки свалочного газа также приобрела особое значение в связи с урбанизацией и переполнением полигонов твердых коммунальных отходов [3]. В Московской области наиболее тяжелая ситуация складывается на полигонах Ядрово (Волоколамский район), Кучино (Балашиха), Алексинский карьер (Клинский район), Тимохово (Ногинский район), Торбеево (Люберецкий район).

Известно, что состав свалочного газа определяется как морфологией разлагающихся отходов, так и условиями их разложения – температурой, влажностью, длительностью разложения. Эти факторы определяют появление в составе свалочного газа ряда примесей, таких как силоксаны (органические соединения кремния), галогениды (соединения хлора), сероводород, аммиак. Данные примеси не только обеспечивают неприятный запах, беспокоящий жителей окрестных населенных пунктов, но и способны вывести из строя технические средства, используемые для утилизации свалочного газа. Наибольшую опасность представляют сероводород и силоксаны. Содержание силоксанов в свалочном газе может достигать 67 мг/нм³. В биогазе, образующемся при брожении остатков сточных вод, этот показатель еще выше (417 мг/нм³).

Основными технологиями утилизации свалочного газа являются его сжигание с получением полезной тепловой энергии и использование в качестве топлива для газопоршневых установок (ГПУ) [4]. В то же время имеются данные об использовании для этих целей газотурбинных установок (ГТУ) [5], а стремление повысить выход электрической энергии обуславливает целесообразность применения высокотемпературных топливных элементов – расплав-карбонатных и твердооксидных (РКТЭ, ТОТЭ) [6,7]. Однако наличие

агрессивных примесей в свалочном газе ограничивает его применение в энергетических целях. Так, в тепловых двигателях сероводород выступает в качестве коррозионного агента, а силоксаны при сгорании образуют твердые отложения, уменьшающие зазоры в двигателях [9]. На рис.1 показан внешний вид головок блока цилиндров ГПУ после использования свалочного газа.

Для ТОТЭ сероводород в составе свалочного газа также является пагубным, причем, влияние его напрямую связано с рабочей температурой элемента. Так, при температуре 1000°C сероводород в концентрации 1 ppm приводит к обратимому падению рабочего напряжения на 9%, в то время как уже при 800°C снижение существенно больше и деградация носит необратимый характер [8]. В связи с этим свалочный газ для топливных элементов, особенно твердооксидных, он подвергается **реформингу** до синтез-газа, во избежание науглероживания анодного электрода.



Рисунок1. Повреждения блока цилиндров ГПУ после работы на свалочном газе [10]

В таблице 1 показаны предельные концентрации примесей для различных технологий энергетической утилизации свалочного газа. Отмечено, что для газопоршневых двигателей важнее удаление силоксанов, в то время как для выдачи газа в сеть и топливных элементов наиболее критичным представляется сероводород.

Таблица 1

Предельные концентрации некоторых примесей для различных технологий утилизации [10]

Технология	H_2S (мг/нм^3 CH_4)	Силоксаны (мг/нм^3 CH_4)	Галогениды (мг/нм^3 CH_4)	Аммиак (мг/нм^3 CH_4)
ГТУ		0,03		
ГПУ	1551	27	303	80
РКТЭ	5	1	3	
ТОТЭ	1	1	3	

Для достижения указанных или более низких концентраций примесей применяются различные методы очистки и их комбинации. Основными методами очистки являются абсорбция, адсорбция, мембранное разделение и осаждение компонентов путем охлаждения газового потока. Так, охлаждение позволяет удалить влагу из свалочного газа и снизить содержание силоксанов на 10-50%.

Наиболее широко используется адсорбция. Например, относительно новый метод адсорбции силоксанов при повышенных температурах (400 C) на оксидах алюминия,

кремния, кальция и магния, хотя для двух последних характерно также усиленное поглощение диоксида углерода. Также высокой сорбционной способностью по силоксанам обладает активированный уголь (от 4 до 870 мг примеси/г сорбента), однако он же труднее всего поддается регенерации [10]. Наиболее же высокие показатели достигнуты на супергидрофобных полимерных сорбентах, причем дополнительной особенностью этих недешевых материалов является потеря сорбционной емкости не более чем 10% за цикл при 10 циклах регенерации (нагрев на воздухе до 100 С). Важным при этом является учет конкурирующей сорбции (особенно диоксида углерода), поскольку эти процессы снижают сорбционную емкость по целевому компоненту. Основным сорбентом для сероводорода являются пористые среды на основе оксида железа. В [11] приводится оценка сорбционной емкости пористых сорбентов на основе оксида железа в 0,075 г серы на г вещества.

Таким образом, для применения свалочного газа в топливных элементах требуется наиболее глубокая очистка этого газа. Наиболее перспективным способом глубокой очистки свалочного газа, как следует из анализа литературных данных, является многоступенчатая очистка с использованием охлаждения газового потока на первой стадии, активированного угля – на второй, более дорогостоящих сорбентов – на третьей. Этот подход позволяет добиться существенного снижения примесей и уменьшения затрат на сорбенты.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-19-00478)

Литература

- [1] Xiaoli Hao, Hongxing Yang, Guoqiang Zhang “Trigeneration: A new way for landfill gas utilization and its feasibility in Hong Kong», *Energy Policy*, N36, 3662–3673 (2008).
- [2] Lidia Lombardi, Ennio Carnevale, Andrea Corti «Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill», *Energy*, N31, 3208 – 3219 (2006).
- [3] Web-сайт ГУ МЧС по МО. [Электронный ресурс]. URL: <http://50.mchs.gov.ru/operationalpage/digest/item/8025481/>. Дата обращения 17.04.2019 г
- [4] Sharon C. Surita, Berrin Tansel «Preliminary investigation to characterize deposits forming during combustion of biogas from anaerobic digesters and landfills», *Renewable Energy*, N80, 674-681 (2015).
- [5] Annamaria Buonomano, Francesco Calise, Gabriele Ferruzzi, Adolfo Palombo «Molten carbonate fuel cell: An experimental analysis of a 1 kW system fed by landfill gas», *Applied Energy*, N140, 146–160 (2015).
- [6] Marco Buccarella, Andrea Colantoni, Benedetto Baciotti, Biondi Paolo and Francesca Santoni, Luca Salvati «Feasibility Analysis of MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) – Anaerobic Digester Power Plant», *Applied Mathematical Sciences*, vol. 8, N33, 1621 – 1633 (2014).
- [7] Davide Papurello, Andrea Lanzini «SOFC single cells fed by biogas: Experimental tests with trace contaminants», *Waste Management*, N72, 306–312 (2018).
- [8] Shiratori, Y., Oshima, T., Sasaki, K. «Feasibility of direct-biogas SOFC», *Int. J. Hydrogen Energy*, N33, 6316–6321 (2008).
- [9] Jesús Álvarez-Flórez, Eduard Egusquiza «Analysis of damage caused by siloxanes in stationary reciprocating internal combustion engines operating with landfill gas», *Engineering Failure Analysis*, N50, 29–38 (2015).
- [10] John N. Kuhn, Anthony C. Elwell, Nada H. Elsayed, Babu Joseph «Requirements, techniques, and costs for contaminant removal from landfill gas», *Waste Management*, N63, 246–256 (2017).
- [11] Papadimas, D.D., Ahmed, S., Kumar, R. «Fuel quality issues with biogas energy – an economic analysis for a stationary fuel cell system», *Energy*, N44, 257–277 (2012).

Контроль качества токовых коллекторов при опытном мелкосерийном производстве

Ю.С.Федотов^{1,2}, И.А.Карпова^{1,2}, А.У.Шарафутдинов^{1,2}, С.И.Бредихин^{1,2}

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

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

Quality control of current collectors during the experimental small-scale production

Yu.S.Fedotov^{1,2}, I.A.Karpova^{1,2}, A.U.Sharafutdinov^{1,2}, S.I.Bredikhin^{1,2}

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy per., 9*

e-mail: urfed@issp.ac.ru

Для практического применения топливные элементы необходимо объединять в последовательные батареи по примеру аккумуляторов и классических первичных химических источников тока. Оптимальное количество топливных элементов в таких батареях определяется большим количеством требований и соображений. В их числе удобное для преобразования рабочее напряжение, определённое значение мощности одной батареи, равномерность газораспределения, вероятность брака батареи вследствие брака одного элемента и прочие. Согласно мировому опыту у различных разработчиков число топливных элементов в батарее составляет около 30-50 единиц. Следствием этого оказывается то обстоятельство, что для изучения топливных элементов на уровне батареи исследователям необходимо изготовить лабораторный образец, состоящий из десятков повторяющихся элементов, то есть по сути освоить мелкосерийное производство таких элементов. В данной работе мы акцентируем внимание на производстве одной из основных деталей батареи ТОТЭ — металлического токового коллектора, как биполярного, так и концевой — и сложностях, возникающих с переходом от единичных малых сборок к полноценным батареям.

Наш опыт показывает, что, хотя непосредственно металлообработку, как крайне далёкое от научной специфики дело, можно отдать сторонним профильным организациям на коммерческой основе, без собственной системы входного контроля обойтись невозможно. Основной проблемой является высокий уровень требований к точности размеров, находящийся на границе возможностей доступных нам организаций, и несоблюдение этих требований при сколько-нибудь крупном заказе. В то же время обнаружение отклонений масштаба 20-50 мкм требует применения методов точного инструментального контроля. В докладе будут затронуты причины строгих допусков, даны оценки их величины, освещены основные источники погрешностей, приводящих к браку при производстве, изложен накопленный ИФТТ РАН опыт по введению системы входного контроля качества и учёта токовых коллекторов, включающей методику измерений и анализа большого массива получаемых данных.

Hydriding behavior of composites based on Mg-Ni and Mg-Al alloys

**P.V.Fursikov¹, A.M.Sleptsova^{1,2}, A.A.Arbuzov¹, S.A.Mozhzhuhin¹, V.N.Fokin¹, E.E.Fokina¹,
M.V.Lototsky³, B.P.Tarasov¹**

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, prospekt akademika Semenova, 1*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

³*University of the Western Cape, South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC),
HySA Systems Competence Centre, Bellville, South Africa*

e-mail: fpv@icp.ac.ru

Magnesium is a promising material for reversible hydrogen storage, which is mainly due to the high mass content of hydrogen in MgH_2 (7.6%). However, this material has several disadvantages, such as the high enthalpy of formation of the MgH_2 phase, which leads to the sintering of powder particles during hydrogen sorption/desorption cycles, and the slow kinetics of these processes, which is caused by a high energy barrier (approx. 1 eV) of the splitting of H_2 molecule on the metal surface and slow diffusion of hydrogen in the MgH_2 phase [1].

To solve these problems, we used powder composites of the Mg-Ni (77 wt.% Mg and 23 mass% Ni) and $\text{Mg}_{70}\text{Al}_{30}$ eutectic alloys with graphene-like material (GLM) having a specific surface area of ca. $620 \text{ m}^2/\text{g}$ [2]. Both alloys contained Mg phase and respective intermetallic phases Mg_2Ni and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. In the case of Mg-Ni alloy, the Mg_2Ni phase can facilitate the splitting of H_2 molecules and provides channels for the transport of H atoms across the $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg}$ interface [3]. In the case of Mg-Al eutectic alloy the presence of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ with the $\alpha\text{-Mn}$ crystal type cubic structure, which has a common boundary (interface) with the Mg phase, could favor the hydriding of the latter, as probably follows from the results obtained elsewhere [4] using DFT calculations. Also, the heat-conducting GLM with a high specific surface can prevent sintering of the powder composite particles. The aim of the work was to study the microstructure of composites, their hydrogen sorption-desorption performances, and to clarify the effects of the intermetallic phases and the GLM additives on these processes. The composites were prepared as described in detail in [3] and [5]. The evolution of microstructure and phase composition of the composites was investigated by X-ray diffractometry (XRD), *in-situ* high temperature XRD, high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and electron microdiffraction (EMD). The kinetics of hydrogen sorption and desorption was studied on a Sieverts-type apparatus.

For the Mg-Ni based composites it was found that, in the case of hydrogen sorption (at 10 atm of H_2 and 290–310°C), the GLM additives decrease the absorption rate of hydrogen by composites, and in the case of desorption (at 1 atm of H_2 and 340–360°C), GLMs practically do not affect the rate of hydrogen release. By mathematical processing of kinetic curves taken at different temperatures using the Avrami-Erofeev equation, we concluded that the desorption presumably proceeds in the kinetic mode ($E_{\text{act}} = 130 \pm 20 \text{ kJ/mol H}_2$) and its limiting stage is the decomposition reaction phase $\alpha\text{-MgH}_2$. On the contrary, the hydrogen sorption, for which E_{act} is several times lower, proceeds in the diffusion mode. Due to the topological features of the composite microstructure, the effect of the Mg_2Ni phase on the rate of hydrogen sorption and desorption increases, and the presence of the heat-conducting phase Mg_2NiH_x ($x \leq 0.3$) under the conditions used in the study “shades” the positive effect of GLM additives on the rate of hydrogen evolution.

It is known that in contrast to Mg_2Ni , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ undergoes reversible hydrogenolysis in the hydrogenation and dehydrogenation [5]. With the goal to determine optimal hydrogenation parameters of Mg-Al alloys as potential hydrogen storage materials a powder of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ was subjected under reactions with hydrogen and ammonia at temperatures in the range 20–500°C.

Direct hydriding of the intermetallic was found to occur at 390°C, but was accompanied by decomposition to a mixture of MgH₂ with Al containing 4 wt % hydrogen. The hydriding of the intermetallic by ammonia was also accompanied by the appearance of MgH₂ in the reaction product, but at 300°C. The product of ammonia treatment of the intermetallic compound Mg₁₇Al₁₂ at 450–500°C was a mixture of aluminum with magnesium nitride.

The authors acknowledge support of BRICS STI Framework Programme (Project 064 - RICS-MH). The Russian co-authors from Chernogolovka are grateful to the Ministry of Science and Higher Education of Russia for the financial support (Agreement No. 14.613.21.0087, Unique identifier RFMEFI61318X0087).

References

- [1] P.V. Fursikov, B.P. Tarasov “Hydrogen sorbing magnesium alloys and composites”, *Russ. Chem. Bull.*, vol.67, N2, 193–199 (2018).
- [2] B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototskyy, and V.A. Yartys “Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.44, 29212–29223 (2019).
- [3] P.V. Fursikov, A.M. Sleptsova, S.A. Mozhzhuhin, A.A. Arbuzov, I.I. Khodos, E.E. Fokina, V.N. Fokin, and B.P. Tarasov “Phase composition and microstructure of hydrogen sorbing composites of the Mg–Ni eutectic alloy with graphene-like material. *Russ. J. Phys. Chem.*, vol.94, 1011–1016 (2020).
- [4] K. Klyukin, M.G. Shelyapina, D. Fruchart “DFT calculations of hydrogen diffusion and phase transformations in magnesium”, *J. Alloys Compd.*, vol.644, 371–377 (2015).
- [5] V.N. Fokin, P.V. Fursikov, E.E. Fokina, I.I. Korobov, A.M. Fattakhova, B.P. Tarasov “Hydrogenation of Intermetallic Compound Mg₁₇Al₁₂”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol.64, 1081–1087 (2019).

Ionic conductivity and thermal expansion of anion-deficient $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ perovskite

E.V.Tsipis¹, V.V.Kharton¹, V.A.Kolotygin¹, M.Avdeev², B.J.Kennedy³

¹ *Institute of Solid State Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia*

² *Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights, Australia*

³ *School of Chemistry, The University of Sydney, Sydney, Australia*

e-mail: tsipis@issp.ac.ru

Developments of high-efficiency electrode systems for solid oxide fuel cells (SOFCs), electrolysis cells (SOECs) and other electrochemical applications make it necessary to search for oxide materials with an improved tolerance to carbon deposition, high electrochemical activity, mixed ionic-electronic conductivity and thermodynamic stability in a wide range of oxygen chemical potentials. The materials derived from alkaline-earth molybdates with perovskite-related structures attract significant interest for these applications.

Synthesis of a new strontium molybdate-based phase, $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$, has recently been reported [1,2]. However, the final material contained 5 wt% SrMoO_4 impurity. Crystal structure of the main phase was identified as tetragonal with space group $I4_1/a$ ($a = 11.6107 \text{ \AA}$, $c = 16.422 \text{ \AA}$). On the contrary, the results obtained using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction data [3] show that this compound is cubic (space group $Fd\bar{3}m$, $a = 16.4108 \text{ \AA}$) isostructural to $\text{Ba}_{11}\text{W}_4\text{O}_{23}$.

The present work is focused on the analysis of conductivity mechanisms and dilatometric behaviour of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$. In order to determine the type of ionic charge carriers, transference numbers were measured combining the modified faradaic efficiency (FE) and electromotive force (EMF) techniques, both comprising impedance spectroscopy in order to account for electrode polarization.

Single-phase $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ powder was synthesized from the stoichiometric amounts of SrCO_3 and MoO_3 using a standard ceramic technique. The solid-state reaction was conducted in air at 1273-1473 K. Ceramic samples were prepared via ball-milling, uniaxial pressing at 180-220 MPa, and subsequent sintering in air at 1673 K during 2 h. The use of lower sintering temperatures resulted in an insufficient mechanical strength, whilst detectable Mo losses were observed when

Table 1

Comparison of the ion transference numbers of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ - 1 wt% Al_2O_3 ceramics, measured by FE method in air and by the modified EMF technique* under air/argon gradient

$T, \text{ K}$	$t_i \text{ (FE)}$	$\bar{t}_i \text{ (EMF)}$
1223	0.95±0.02	0.994±0.001
1173	0.971±0.001	1.00±0.01
1123	0.975±0.002	1.00±0.01
1073	0.968±0.005	0.971±0.003
1023	0.970±0.005	0.973±0.001
973	0.965±0.001	0.97±0.01
1223 (cycle 2)**	0.953±0.008	

Notes:

* The $\bar{t}_i$ values are averaged under oxygen partial pressure gradients of approximately $0.21/10^{-4}$ atm

** Reproducibility test

Table 2

**Average linear thermal expansion coefficients,
calculated from the dilatometric data collected on cooling**

Composition	$p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$		$p(\text{O}_2) = 10^{-4} \text{ atm}$	
	$T, \text{ K}$	$\text{TEC} \times 10^6, \text{ K}^{-1}$	$T, \text{ K}$	$\text{TEC} \times 10^6, \text{ K}^{-1}$
$\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$	870-1370	19.20 ± 0.03	980-1370	18.34 ± 0.03
	340-740	14.98 ± 0.02	340-680	14.34 ± 0.01
$\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23} - 1 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$	870-1370	18.99 ± 0.01	870-1370	18.83 ± 0.02
	340-740	14.52 ± 0.03	340-740	14.37 ± 0.03

increasing sintering temperature and/or time. Nevertheless, the ceramics were quite porous, and were not gas-tight as necessary for the electrochemical measurements. This behaviour made it necessary to look for redox-stable sintering aids. Small (1 wt%) additions of alumina in perovskite-type $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ improve sinterability, thus making it possible to obtain gas-tight ceramics necessary for high-precision electrochemical measurements.

Transport properties of porous $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ ceramics and dense $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23} - 1 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$ composite were studied at 400-1300 K in the oxygen partial pressure range from 0.21 down to 10^{-19} atm. The measurements by modified EMF and faradaic efficiency methods, in combination with the EDS analysis of the fractured electrochemical cells, unambiguously show that $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ under oxidizing conditions is an oxygen ion conductor. At temperatures higher than approximately 600 K, protonic and cation conduction can be neglected. The ion transference numbers vary in the range 0.95-1.00 at 973-1223 K (Table 1).

In wet atmospheres at temperatures lower than 550 K, the total conductivity of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23} - 1 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$ composite tends to increase, indicating that hydration and protonic transport become significant. Reducing oxygen partial pressure below $10^{-10} - 10^{-9}$ atm leads to a substantial increase in the n-type electronic transport (Fig.1), hampering the use of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ based materials as solid electrolytes in SOFCs. The total conductivity reaches 1.53 S/cm at $p(\text{O}_2) = 10^{-18}$ atm and 1173 K. The average linear thermal expansion coefficients are relatively high (Table 2), being $(18.3-19.2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 870-1370 K and $(14.3-15.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ below 700 K. Nevertheless, the derivatives of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ may be considered as SOFC anode components, provided the transport and thermomechanical properties are adjusted by appropriate doping at the A- and/or B-cation sublattices.

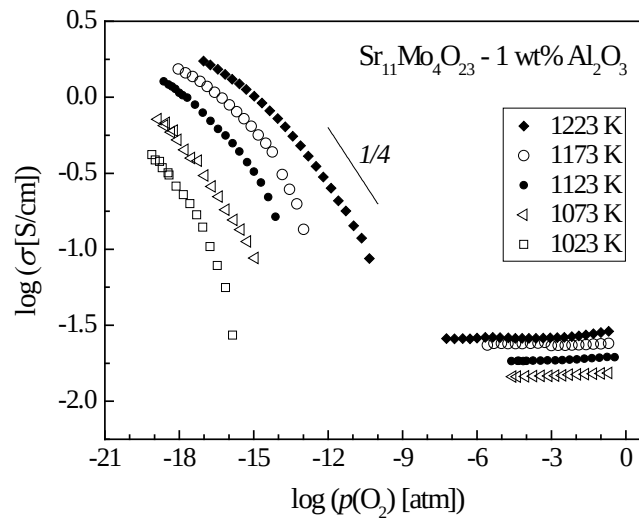


Fig.1. Oxygen partial pressure dependence of the total conductivity of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23} - 1 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$ composite in dry $\text{O}_2\text{-CO}_2$ and CO-CO_2 atmospheres.

At the same time, thermal analysis of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ powder in air showed several anomalies ascribed to carbonation/decarbonation processes. Analogous irreversible anomalies were observed for the conductivity and dilatometric behaviour of porous $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ ceramics on heating in air; understanding the exact mechanisms for these anomalies requires further studies. These effects disappear in the case of dense $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ - 1 wt% Al_2O_3 composite. The overall oxygen loss on heating of $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ up to 1273 K in air is close to the detection limit, 0.03 atoms per formula unit.

The work of ISSP RAS team was supported by the Russian Science Foundation (grant 17-79-30071).

References

- C.A. López, J.C. Pedregosa, D.G. Lamas and J. A. Alonso "The strongly defective double perovskite $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$: crystal structure in relation to ionic conductivity" *J. Appl. Cryst.*, 47, 1395-1401 (2014).
- C.A. López, J.C. Pedregosa, M.T. Fernandez-Diaz and J. A. Alonso "High-temperature dynamic octahedral tilting in the ionic conductor $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ " *J. Appl. Cryst.*, 49, 78-84 (2016).
- G. King, M. Avdeev, I. Quasim, Q. Zhou and B.J. Kennedy "Multi-scale structural analysis of the A-site and oxygen deficient perovskite $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ " *Dalton Trans.*, 46, 12466-12473 (2017).

Метод выборочного экспресс-контроля электрохимических характеристик образцов ТОТЭ

Д.В.Яловенко¹, С.В.Кузнецов¹, Н.Ф.Вершинин^{1,2}, А.И.Иванов¹, Ю.С.Федотов^{1,2},
Д.В.Матвеев^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, С.И.Бредихин^{1,2}

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

²МФТИ, 141701, Московская обл., Институтский пер., д.9

The routine of selective fast control of model SOFC electrochemical performance

D.V.Yalovenko¹, S.V.Kuznetsov¹, N.F.Vershinin^{1,2}, A.I.Ivanov¹, Yu.S.Fedotov^{1,2},
D.V.Matveev^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, S.I.Bredikhin^{1,2}

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

²Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy lane, 9

e-mail: demon_ii@mail.ru

Предыдущая работа [1] была посвящена разработке конструкции лабораторной установки, позволяющей проводить электрохимические исследования единичных мембранно-электродных блоков (МЭБ) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) электролит-, анод- и металл-поддерживающей конструкции размером 50х50 мм². 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.

Одно из главных преимуществ разработанной установки заключается в условиях измерения лабораторных образцов, приближенных к условиям измерения мембранно-электродных блоков размером 100×100 мм² в сборке (маломасштабной батарее) твердооксидных топливных элементов. Измерения в близких к реальным рабочим условиям позволяют более детально провести анализ электрохимических характеристик ТОТЭ, изучить их поведение на длительных промежутках времени работы.

В данной работе был выполнен переход от лабораторных образцов электролит-поддерживающих ТОТЭ площадью 50×50 мм² к образцам площадью 100×100 мм² для тестирования новой конструкции МЭБ ТОТЭ и биполярных пластин в батарее ТОТЭ (рисунок 2). Суть новой конструкции заключается в увеличении площади катодного электрода, что позволит увеличить площадь контакта образец – токовый интерконектор, тем самым повысить снимаемые мощностные характеристики. Образцы изготавливались на мембранах твердого электролита производства АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск, Россия) 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 температуре 1250 °С [2-4].

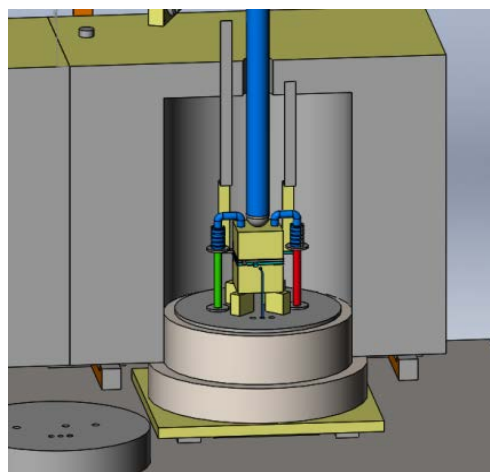


Рисунок 1. Общий вид лабораторной установки для испытания образцов ТОТЭ планарной геометрии площадью 50х50 мм² [1]

После этого были проведены измерения вольтамперных характеристик и импедансных спектров (в частотном диапазоне 0.1 Гц – 300 кГц) с помощью потенциостата-гальваностата Reference 3000 с приставкой Reference 30K Booster (Gamry, США). Исследования проводились при рабочей температуре 850 °С и различных составах окислительной (смесь O_2/N_2) и топливной (H_2/N_2) атмосфер.

На рисунках 3, 4 продемонстрированы результаты электрохимических измерений образца размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$ и одного из образцов размером $100 \times 100 \text{ мм}^2$, проведенных в сборке ТОТЭ (маломасштабный образец батареи). Из годографов импедансных спектров (рисунок 3) видно, что основная разница результатов лежит в высокочастотной и низкочастотной части годографа. Высокочастотная часть спектра (разное омическое сопротивление $0,32 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ и $0,43 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ для образцов размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$ и $100 \times 100 \text{ мм}^2$, соответственно) связана как с омическими потерями в мембране и электродах ТОТЭ, так и с площадью контакта образца с токовыми интерконнекторами. Данная разница может быть вызвана не плотным прилеганием (таким образом, не уверенным электрическим контактом) токового интерконнектора к образцу в сборке батареи, что естественно уменьшит рабочую поверхность, тем самым увеличит омическую «отсечку» в импедансе. Низкочастотная часть импедансного спектра связана с диффузионными процессами (в твердой и газовой фазах) в электродах. Так как геометрия биполярных токовых коллекторов для больших размеров МЭБов в сборках ТОТЭ имеет принципиальные различия с геометрией установки для измерения лабораторных образцов меньшего размера, данная разница результатов в импедансных спектрах не вызывает вопросов. Однако импедансные спектры, в особенности развертка по частотной зависимости (рисунок 4), наглядно демонстрируют схожесть поведения результатов для МЭБ разного размера при разной токовой нагрузке. В частности, у образцов схож среднечастотный участок, ассоциируемый с каталитическими процессами, протекающими в электродах.



Рисунок 2. Фотографии мембранно-электродных блоков ТОТЭ: переход на мембранно-электродный блок ТОТЭ размером $100 \times 100 \text{ мм}^2$ с увеличенной площадью катода.

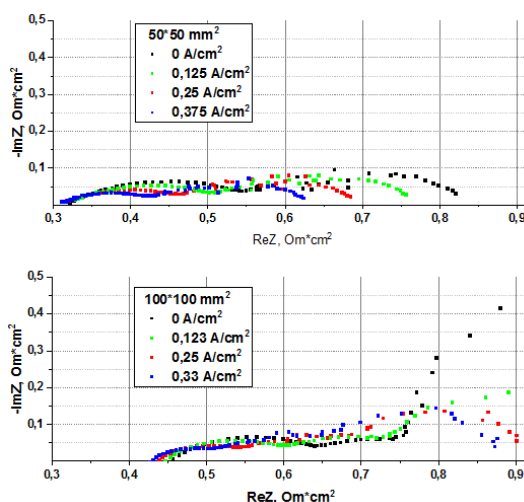


Рисунок 3. Годографы импедансных спектров ТОТЭ, полученные с образцов размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$ и $100 \times 100 \text{ мм}^2$

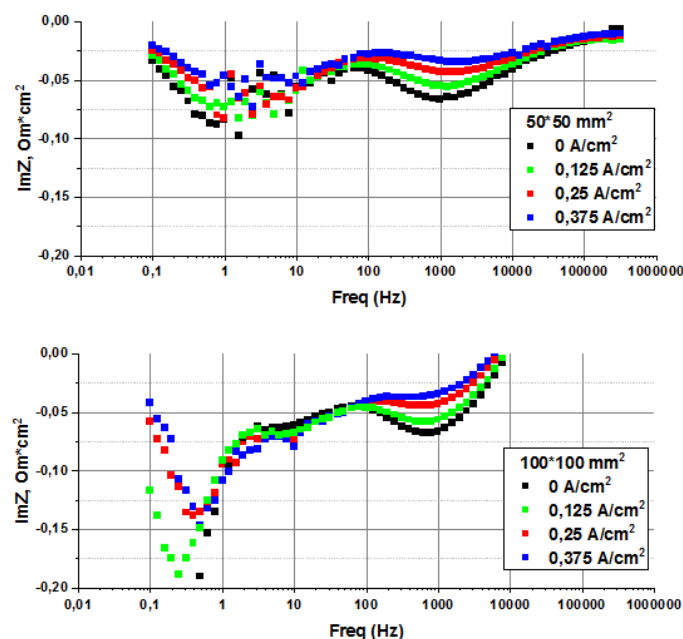


Рисунок 4. Частотные зависимости мнимой части импедансного спектра, полученные с образцов размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$ и $100 \times 100 \text{ мм}^2$

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод об изготовлении МЭБ новой конструкции с характеристиками, практически не уступающими лабораторным образцам меньшего размера. Также полученные результаты свидетельствуют об успешном применении конструкции лабораторной установки для электрохимических испытаний образцов размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$, которая позволит провести анализ образца из большой партии $100 \times 100 \text{ мм}^2$, чтобы определить их мощностные характеристики перед сборкой батареи ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714, уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279) о предоставлении гранта в форме субсидии.

Литература

- [1] С.В. Кузнецов, Н.Ф. Вершинин, И.Н. Бурмистров, Ю.С. Федотов, Д.А. Агарков, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин, “Разработка конструкции лабораторной установки для тестирования планарных мембранно-электронных блоков твердооксидных топливных элементов”, *Шестая всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” Сборник трудов*, с.223 (2019).
- [2] Д.В. Яловенко, Е.А. Агаркова, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин, “Оптимизация структуры катодного электрода для ТОТЭ, изготовленных методом совместного спекания электродов при повышенных температурах”, *Шестая всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” Сборник трудов*, с.294 (2019).
- [3] Д.В. Яловенко, Е.А. Агаркова, И.Н. Бурмистров, С.И. Бредихин, “Анализ структуры внутреннего сопротивления твердооксидного топливного элемента как способ направленного повышения эффективности его работы”, *Шестая всероссийская конференция с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” Сборник трудов*, с.130 (2019).
- [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, no.8, pp.873-879 (2017).

Формирование аэрозольной печатью электролита и защитного слоя малых толщин для изготовления твердооксидных топливных элементов

П.В.Арсенов, В.В.Иванов, А.А.Ефимов, М.Н.Уразов, А.А.Лизунова, И.А.Волков

Московский физико-технический институт, Россия, 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

Formation by aerosol jet printing of electrolyte and a buffer layers of small thicknesses for the manufacture of solid oxide fuel cells

P.V.Arsenov, V.V.Ivanov, A.A.Efimov, M.N.Urazov, A.A.Lizunova, I.A.Volkov

*Moscow Institute of Physics and Technology, Russia, 141700 Dolgoprudny,
Institutskiy per.,9*

e-mail: arsenov@phystech.edu

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) привлекли внимание исследователей по всему миру благодаря ряду технологических преимуществ таких как, высокая эффективность, экологичность и долгосрочная стабильность работы. Как правило, для высокоэффективной работы ТОТЭ требуется использование тонких, менее 5-10 мкм, слоев твердого электролита. Использование тонкого электролита и защитного слоя обеспечивает их высокую ионную проводимость и приводит к снижению внутренних омических потерь при работе ТОТЭ. Существуют различные способы изготовления электролита и защитного слоя, например, электрохимическое осаждение [1], магнетронное и плазменное напыление [2,3], трафаретная печать [4], золь-гель [5], литье пленок [6] и другие. У каждого из данных методов имеются свои преимущества и недостатки. В последние годы стали активно развиваться новые методы для формирования композиционных слоев ТОТЭ, имеющие высокую экономическую эффективность и оптимальные технологические параметры. Среди таких методов наиболее перспективным является метод аэрозольной печати [7,8]. Данный метод имеет преимущества формирования тонких слоев из различных композиционных материалов с высокой воспроизводимостью, а также не очень жесткие требования к характеристикам используемых наночернил.

В данной работе исследовались условия формирования электролита из 8YSZ (8 mol% yttria-stabilized zirconia) и защитного слоя из GDC (gadolinium-doped ceria) для ТОТЭ с помощью метода аэрозольной печати. Для формирования тонкого слоя электролита и защитного слоя приготавливались чернила на основе нанопорошков 8YSZ и GDC, соответственно. Изображения исходных наночастиц порошков 8YSZ и GDC, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, представлены на рисунке 1.

Для приготовления наночернил в качестве дисперсионной среды, дисперсантов и связующих использовались этиленгликоль, поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль, соответственно. Оптимизированный состав наночернил для формирования электролита и защитного слоя с помощью аэрозольной печати, представлен в таблице 1.

Формирование слоев из 8YSZ и GDC осуществлялось на коммерческом аэрозольном принтере AJ 15XE Neotech. Наночернила в форме микрокапель осаждались на анодные подложки NiO/8YSZ в форме дисков диаметром 22 мм.

В работе исследовалось влияние режимов аэрозольной печати и термического спекания для получения однородных и тонких слоев из 8YSZ и GDC. В первую очередь отрабатывали режимы аэрозольной печати, варьируя температуру подогреваемой подложки (25-200 °C) и время осаждения наночернил. При этом расход ограждающего и аэрозольного потока

составляли 950 см³/мин. Дальнейшее влияние процесса спекания исследовалось в диапазоне температур от 1100 до 1400 °С при длительности спекания около 23 ч.

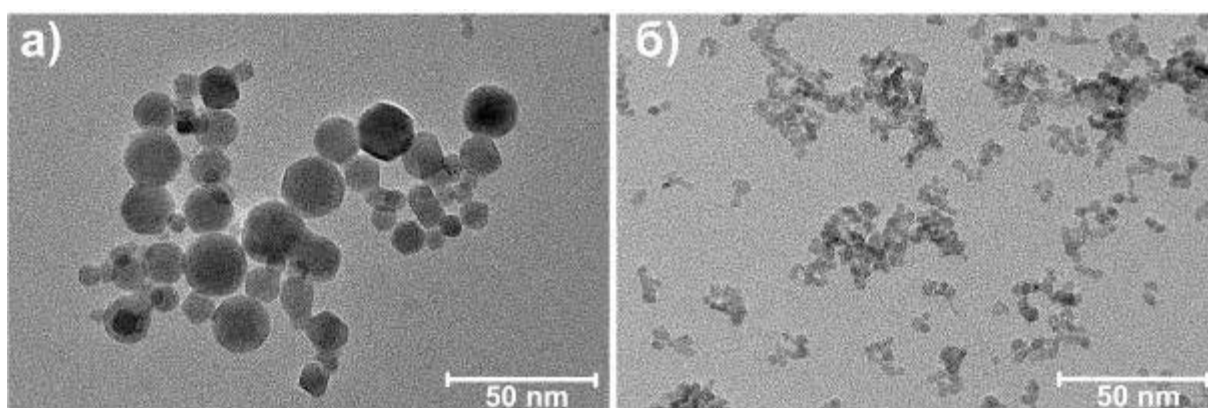


Рисунок 1. ПЭМ-изображения исходных наночастиц 8YSZ (а) и GDC (б).

Таблица 1

Состав наночернил на основе нанопорошков 8YSZ и GDC для печати слоя электролита и защитного слоя, соответственно.

Компонент	Масс. содержание %	
	Электролит 8YSZ	Защитный слой GDC
Нанопорошок 8YSZ	16,7	-
Нанопорошок GDC	-	12,3
Этиленгликоль	77,2	81,9
Поливинилпирролидон (ПВП)	3,8	3,6
Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	2,3	2,2

По результатам исследования режимов аэрозольной печати установлено, что из-за интенсивного испарения растворителя в слоях, сформированных при повышенных температурах 100-200 °С подложки, наблюдаются значительные морфологические неоднородности и растрескивание формируемых слоев. Экспериментально показано, что оптимальная температура подогреваемой подложки в процессе аэрозольной печати должна составлять около 50 °С. При указанной температуре растворитель эффективно испаряется, но при этом не происходит растрескивание формируемого слоя. При исследовании спекания слоев установлено, что при температуре спекания в диапазоне от 1100 до 1300 °С в образцах наблюдается высокая остаточная пористость, а при температурах спекания выше 1350 °С обнаруживается заметная деформация подложки и растрескивание нанесенного слоя. Таким образом, определена оптимальная температура спекания равная 1325 ± 10 °С, при которой остаточная пористость слоя достаточно низкая, но при этом не происходит изгиба анодной подложки. На рисунке 2 представлены снимки с растрового электронного микроскопа слоя электролита, сформированного в 10 слоев печати и спеченного при 1325 °С. Формирование защитного слоя осуществлялось при аналогичных условиях печати.

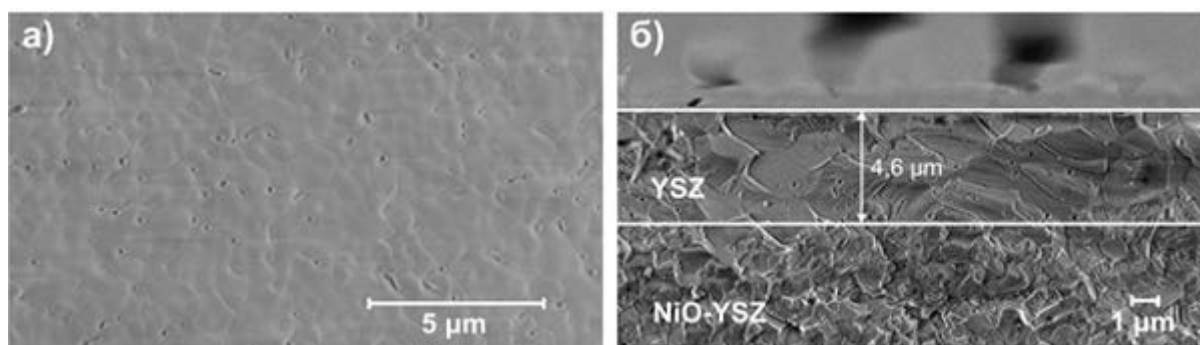


Рисунок 2. РЭМ снимки поверхности (а) и излома (б) слоя электролита YSZ.

На рисунке 2б видно, что слой электролита имеет однородную структуру толщиной 4,6 мкм с малым содержанием остаточных пор после спекания.

Таким образом, в работе исследована оптимизация состава чернил и режимов печати и спекания. В ходе исследования получены тонкие слои электролита и защитного слоев, толщиной менее 5 мкм. Данные слои пригодны для проведения электрохимических испытаний ТОТЭ.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, уникальный идентификатор контракта RFMEFI60819X0279.

Литература

- [1] Tietz F. “Thermal expansion of SOFC materials”, *Ionics*, 5, 129–139 (1999).
- [2] Franco T., HoshidarDin Z., Szabo P., Lang M., Schiller G. “Plasma Sprayed Diffusion Barrier Layers Based on Doped Perovskite-Type LaCrO_3 at Substrate-Anode Interface in Solid Oxide Fuel Cells”, *J. Fuel Cell Sci. Technol*, 4, 406–412 (2007).
- [3] Solov’ev A.A., Sochugov N.S., Shipilova A.V., Efimova K.B., Tumashevskaya, A.E. “Mid-temperature solid oxide fuel cells with thin film $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ electrolyte”, *Russ J Electrochem*, 47, 494 (2011).
- [4] Chen C.C., Nasrallah M.M., Anderson H.U. “Synthesis and characterization of YSZ thin film electrolytes”, *Solid State Ionics*, 70–71, 101–108 (1994).
- [5] Maffei N., de Silveira G. “Interfacial layers in tape cast anode-supported doped lanthanum gallate SOFC elements”, *Solid State Ionics*, 159, 209–216 (2003).
- [6] Pederson L.R., Singh P., Zhou X.-D. “Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells”, *Vacuum*, 80, 1066–1083 (2006).
- [7] Sureshini A.M., Meisenkothen F., Gardner P., Reitz T.L. “Aerosol Jet® Printing of functionally graded SOFC anode interlayer and microstructural investigation by low voltage scanning electron microscopy”, *Journal of Power Sources*, 224, 295–303 (2013).
- [8] Protas, N.V., Efimov A.A., Zemlyanoy V.K., Ivanov V.V. “Computer simulation of aerosol nanoparticles focusing and deposition process for functional microstructure fabrication”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1124, 081033 (2018).

**Формирование многослойных структур
на несущей основе из анодного оксида алюминия
для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов**

**Е.О.Гордеева¹, И.В.Росляков^{1,2}, Н.В.Лысков³, М.З.Галин³, В.Е.Пуха³,
К.С.Напольский¹**

¹МГУ, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1

²ИОНХ РАН, 119991, Москва, ул. Ленинский проспект, д.31

³ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Семенова, д.1

**Fabrication of multilayer structures on anodic alumina supports
for intermediate-temperature solid oxide fuel cells**

**E.O.Gordeeva¹, I.V.Roslyakov^{1,2}, N.V.Lyskov³, M.Z.Galin³, V.E.Puha³,
K.S.Napolskii¹**

¹MSU, 119991, Moscow, Leninskie Gory, 1

²IGIC RAS, 119991, Moscow, Leninsky prospect, 31

³IPCP RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov av., 1

e-mail: elenagordeeva_fnm@mail.ru

Одной из ключевых технологий, которая в ближайшем будущем может стать доминирующей на рынке стационарных электрогенераторов, является технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для повышения экономической привлекательности ТОТЭ, которые в настоящее время, как правило, функционируют при 800 – 1000 °С, необходимо снижение рабочих температур до среднетемпературного диапазона (500 – 700 °С). Однако с понижением рабочей температуры значительно увеличивается омическое сопротивление твердого электролита, вследствие чего эффективность работы ТОТЭ снижается. Одним из способов решения данной проблемы является уменьшение толщины слоя твердого электролита до уровня менее 10 мкм. Применение материалов микронной толщины может быть реализовано путем перехода от традиционной электролит-поддерживающей конструкции ТОТЭ, на поверхности которой формируют электроды, к многослойным структурам катод/электролит/анод на поверхности пористой несущей основы. Материал несущей основы должен обеспечивать одновременно достаточную механическую прочность системы с сохранением высокой газопроницаемости, а также возможность формирования газоплотных многослойных структур на её поверхности. Перспективным кандидатом для апробации данного подхода является анодный оксид алюминия (АОА) благодаря наличию прямых каналов, которые могут быть использованы для доставки топлива к одному из электродов топливной ячейки, высокой термической стабильности пористой структуры и близости коэффициента термического расширения с соответствующей величиной для традиционных материалов ТОТЭ.

Целью данной работы является разработка основ создания нового класса ТОТЭ на несущей основе из АОА, пригодных к эффективной работе в условиях средних температур (500 – 700 °С).

Пористую несущую основу формировали методом анодирования алюминия в 0.1 М Н₃РO₄ при 195 В. Последующий многостадийный отжиг приводит к кристаллизации АОА в фазу корунда и позволяет получить материал, пористая структура которого устойчива при 1400 °С. Диаметр пор АОА равен 346 ± 53 нм, пористость ~ 40%, проницаемость по азоту

$1163 \pm 45 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{ч})$. На поверхность АОА с помощью магнетронного напыления наносили слой платины толщиной $0.5 \pm 0.1 \text{ мкм}$, выступающий в качестве электрода.

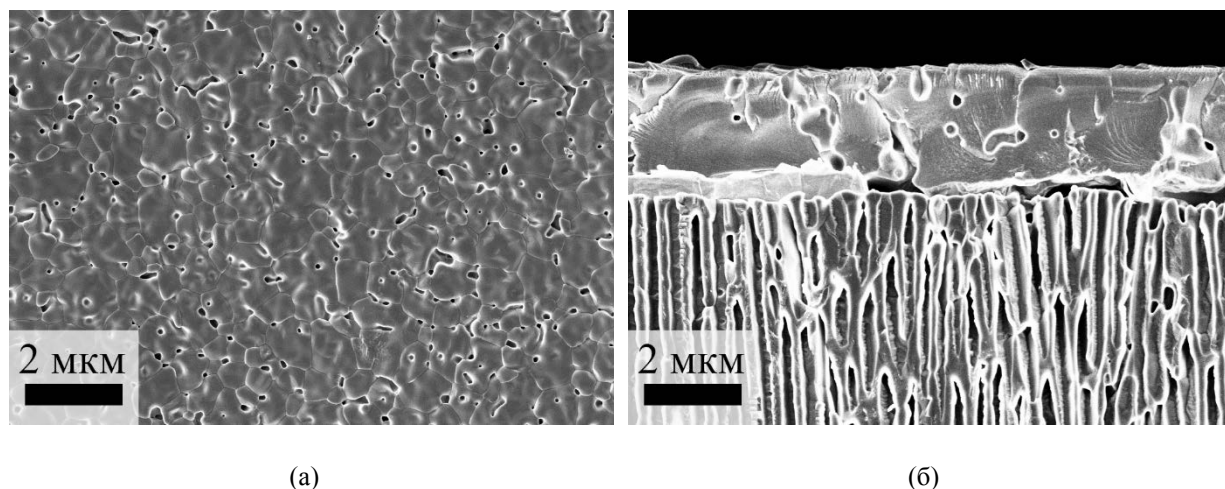


Рисунок 1. Полученные методом растровой электронной микроскопии изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) пористой несущей основы АОА с тонким слоем твердого электролита на основе YSZ

В качестве твёрдого электролита в работе использовали диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Суспензию YSZ наносили на поверхность АОА методом центрифугирования по двухстадийной программе (500 об./мин в течение 5 с, 3000 об./мин в течение 60 с). Согласно данным дилатометрии, спекание YSZ толщиной $4.8 \pm 0.2 \text{ мкм}$ на поверхности АОА происходит при температурах выше 1200°C . Оптимальные условия рекристаллизации YSZ включают отжиг многослойных структур по двухстадийной методике при температурах $1400/1200^\circ\text{C}$ (рис. 1). Показано, что термическая обработка приводит к спеканию слоя YSZ (усадка $\sim 40\%$) и формированию керамических покрытий со средним размером кристаллитов $\sim 1 \text{ мкм}$. Проводимость YSZ при температурах $600 - 900^\circ\text{C}$ составляет $1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ и попадает в диапазон значений, характерных для толстых слоёв твердого электролита YSZ.

Таким образом, апробированные подходы позволяют получать ТОТЭ на несущей основе из АОА и имеют большие перспективы для дальнейшего практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11097).

Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с многослойным электролитом, полученным методом «Холодного» аэрозольного осаждения

**И.С.Ерилин^{1,2}, Д.А.Агарков^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, В.Е.Пууха³, Д.В.Яловенко¹,
Н.В.Лысков³, С.И.Бредихин^{1,2}**

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

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

³*ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. академика Семенова, д. 1*

Intermediate temperature solid oxide fuel cells with multi-layered electrolyte created with «Cold» aerosol deposition method

**I.S.Erilin^{1,2}, D.A.Agarkov^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, V.E.Pukha³, D.V.Yalovenko¹, N.V.Lyskov³,
S.I.Bredikhin^{1,2}**

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

²*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy lane, 9*

³*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academica
Semenova Ave., 1*

e-mail: ivanerilin@yandex.ru

Одной из основных тенденций в области развития твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является снижение рабочих температур до значений в 700 – 800 °С [1]. Понижение температур функционирования положительно влияет на экономические показатели как самих ТОТЭ, так и вспомогательного оборудования энергоустановок на их основе, а также значительно увеличивает срок службы. При этом отрицательным явлением, сопровождающим уменьшение температуры работы ТОТЭ, является снижение проводимости электролита и как следствие пониженные значения снимаемой мощности. Для поддержания показателей удельной мощности на требуемом уровне необходимо переходить к тонкопленочным электролитам (менее 10 мкм) [2], а также использовать более активные катоды [3]. Наиболее универсальными электролитами ТОТЭ являются соединения на основе стабилизированного оксида циркония, в частности 8 мол.% Y_2O_3 + 92 мол.% ZrO_2 (8YSZ), однако его недостатком является склонность к реакции с активными катодом, в частности с легированным стронцием кобальтитом лантана $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}CoO_{3-x}$ (LSC). Для предотвращения прямого контакта катода с электролитом необходимо предусматривать барьерный защитный слой состава $(CeO_2)_{0.9}(Gd_2O_3)_{0.1}$ (GDC), при этом данный слой должен представлять из себя тонкую пленку, для минимизации омических сопротивлений.

Метод «Холодного» аэрозольного осаждения (AD) в отличие от других методов нанесения тонких газоплотных пленок работает при низком вакууме и комнатных температурах [4], что делает его экономически менее затратным. Осаждение порошка в виде кластеров размерами 100 нм – 3 мкм позволяет растить пленки с высокой скоростью, а также наносить композитные материалы. Высокая плотность пленок после осаждения позволяет наносить слои электролитов различного состава один за другим, без необходимости в промежуточном отжиге. Воздействие высокоэнергетической струи аэрозоля на подложку в процессе осаждения очищает поверхность подложки от адсорбированных загрязнений, положительно влияя на адгезию осаждаемой пленки к подложке.

Были проведены работы по созданию анод-поддерживающего единичного ТОТЭ, состоящего из NiO/8YSZ анода (производства KceraCell Co), 8YSZ электролита (AD), GDC барьерного слоя (AD), LSC катода (трафаретная печать). Электронно-микроскопические изображения полученного образца показаны на рисунках 1, 2. Из рисунка 1 видно, что толщина барьерного GDC слоя составляет 300 – 400 нм, при этом спекание GDC электролита проводилось при температуре 1200 °С. Толщина слоя 8YSZ электролита составляет около 5 мкм.

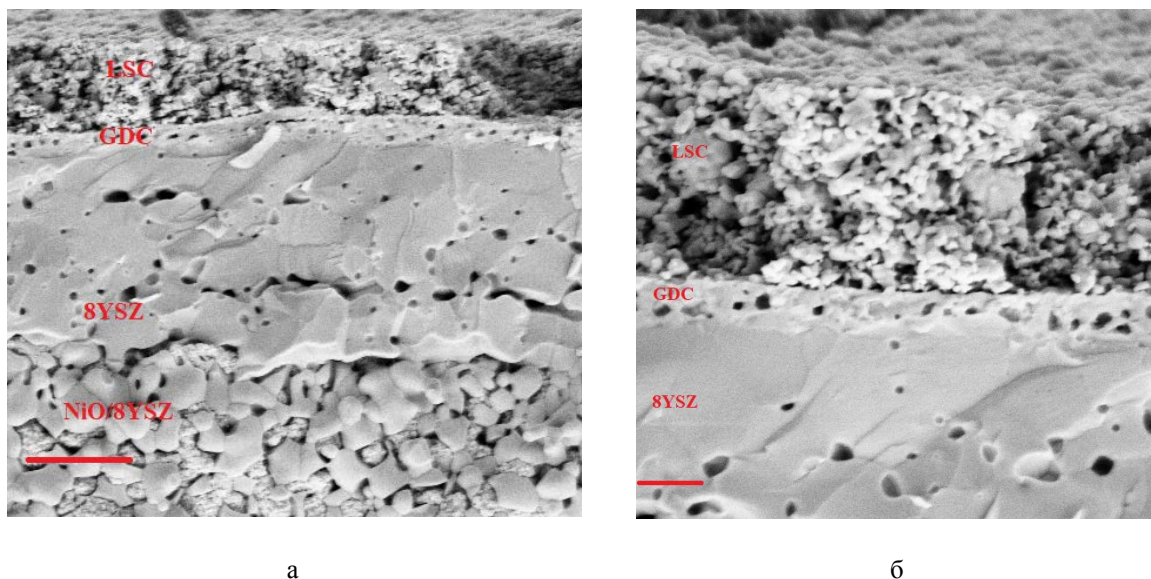


Рисунок 1. Сечение единичного ТОТЭ

а – слои снизу-вверх: NiO/8YSZ, 8YSZ, GDC, LSC. Полоса 3 мкм, б – слои снизу-вверх: 8YSZ, GDC, LSC. Полоса 1 мкм

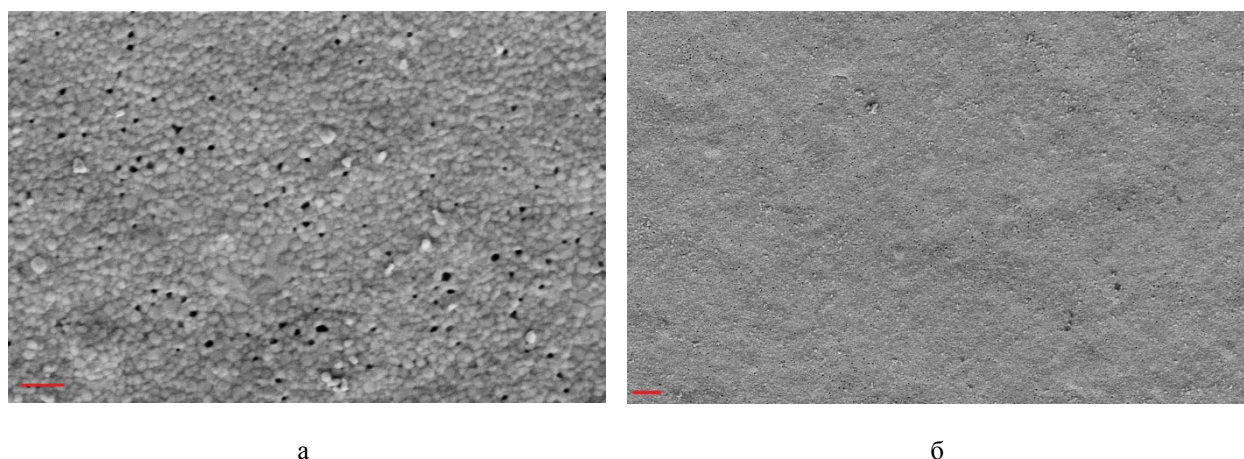


Рисунок 2. Поверхность GDC защитного слоя. Температура спекания 1200 °С

а – полоса 1 мкм, б – полоса 3 мкм

Были сняты вольтамперные характеристики созданной ячейки ТОТЭ при температурах 750 °С и 800 °С (Рисунок 3). Близкие значения напряжения разомкнутой цепи к теоретическим показателям указывает на газоплотную структуру электролита, а также отсутствие электронной проводимости. Использование тонкопленочного GDC защитного слоя позволило использовать активный LSC катод, благодаря чему удалось добиться

достаточно высоких показателей удельных мощностей $0,6 - 0,7 \text{ Вт/см}^2$ при напряжении $0,7 \text{ В}$ и температурах $750 - 800^\circ\text{C}$.

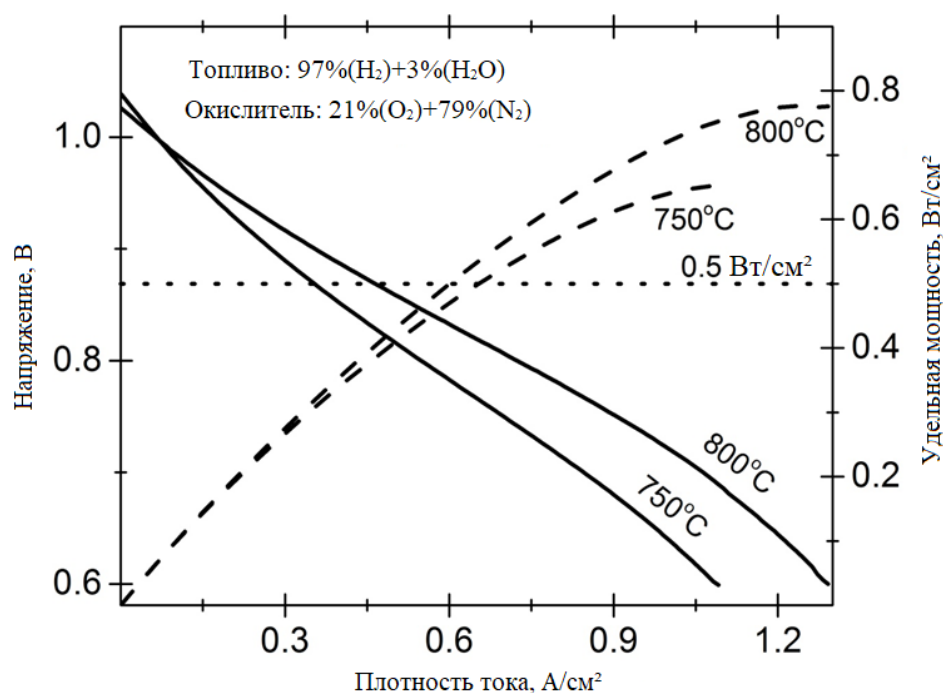


Рисунок 3. Вольт-амперная характеристика единичного ТОТЭ NiO/8YSZ, 8YSZ, GDC, LSC

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714, уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279) о предоставлении гранта в форме субсидии.

Литература

- [1] Соловьев А. А, Сочугов, Н. С., Шипилова, А. В., Ефимова, К. Б., Тумашевская, А. Е. «Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ электролитом», *Электрохимия*, Т.47, №.4, С.524-533, (2011).
- [2] Liu M., Liu Y., Multilayer tape casting of large-scale anode-supported thin-film electrolyte solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.44, №31, pp.16976-16982, (2019).
- [3] Peters C., Weber A. «Ivers-Tiffée E., Nanoscaled (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃– δ thin film cathodes for SOFC application at $500^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ », *Journal of the Electrochemical Society*, vol.155, №7, B730, (2008).
- [4] Akedo J., Lebedev M. «Microstructure and electrical properties of lead zirconate titanate (Pb (Zr₅₂/Ti₄₈) O₃) thick films deposited by aerosol deposition method», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.38, №9S, 5397, (1999).

Pt-activated GDL for high durability PEMFC-electrodes

A.A.Zasyapkina¹, N.A.Ivanova¹, R.G.Chumakov¹, D.D.Spasov^{1,2}, B.L.Shapir¹ and O.K.Alexeeva¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, 123098, Moscow, Akademika Kurchatova sq., 1, Russia

²National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya, 14

e-mail: adelinazasyapkina@yandex.ru

Platinum deposited on gas diffusion layers (GDL) of proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC) is the most used catalyst. During the fuel cell operation, due to the dissolution and agglomeration of platinum particles and degradation of the carrier [1,2], the electrochemically active surface area (ECSA) of the catalyst decreases, which leads to a decrease in the lifetime of the fuel cell and an increase in its cost. The characteristics and durability of the fuel cell (FC) are also affected by the size of the catalyst nanoparticles and the uniformity of their distribution in the carbon carrier [3]. Therefore, the main task during the development of FCs is to increase the degradation stability of the electrodes and reduce the load of an expensive platinum electrocatalyst.

Often, the methods used for the manufacture of electrodes, for example, printer or screen printing of catalytic inks on a GDL, require large expenses for the preliminary Pt-catalyst preparation and do not allow controlling the size of nanoparticles [4]. Therefore, the research work is aimed at creating and optimizing methods for manufacturing Pt-activated electrodes, as well as determining the stability of their properties during the FCs operation.

In this work, four Pt-activated GDL and two samples for comparison were prepared with the same platinum load, which was 0.4 mg/cm². The gas diffusion layers were hydrophobized carbon cloth ELAT LT 1400 W (Fuel Cells Etc, USA).

Three samples were prepared by the H₂PtCl₆ impregnation of GDL, which consisted of spraying a solution of the acid using an airbrush and subsequent reduction of Pt in a stream of molecular hydrogen (symbol Pt/ELAT_H2), in ethylene glycol (Pt/ELAT_EG) and also by sodium borohydride (Pt/ELAT_BG).

In order to minimize the loading of Pt and the uniform distribution of the catalyst particles over the carbon substrate, the method of depositing nanoparticles using magnetron sputtering (MS) was also chosen (MIR-1 laboratory facility, NRC «Kurchatov Institute») [5]. This method allows to reduce the platinum content (4-15 times compared with the electrodes obtained by other methods of platinum deposition) without reducing and even increasing (8-14 times) the activity of electrocatalysts. For deposition of a catalytic coating, a direct current sputtering mode was applied when a pulse bias voltage of -450 V was applied to the substrate with a frequency of 100 kHz (the duration of the negative pulse was 7 μs and the positive pulse was 3 μs). The resulting current is 0.1 A. The argon pressure in the system is 1 Pa. Spraying time 3 min. The symbol Pt /ELAT_MR is introduced for the electrode.

And two samples for comparison were obtained by airbrush spraying of catalytic ink made by homogenizing a mixture of a catalyst and an ionomer solution, the content of which was 20 wt. % by dry residue. The platinum black (Pt/ELAT_0) and the catalyst with a 40 wt.% Pt-content based on a waterproofed carbon carrier (carbon black brand Vulcan XC-72 with 10 wt. % of Teflon, symbol - Pt40/Cv10/ELAT) were used for ink.

To determine the morphological characteristics of the catalyst nanoparticles, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used (Versa 3D DualBeam and Titan 80–300, respectively). The results of SEM and TEM are presented in Fig. 1 and 2 and in Tab. 1.

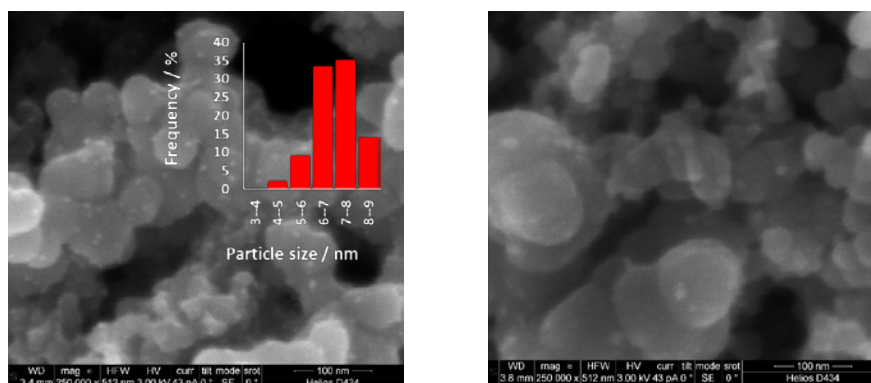


Fig. 1. SEM-images of Pt/ELAT_H₂ (left) and Pt/ELAT_EG (right), scale bar 100 nm

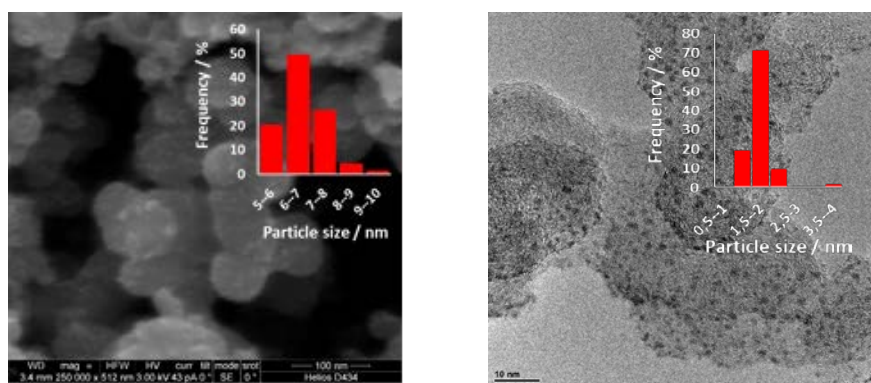


Fig. 2. TEM-image of Pt/ELAT_MR (left, scale bar 10 nm) and SEM-image of Pt/ELAT_BG (right, scale bar 100 nm).

In a photograph of a sample reduced by hydrogen (Fig. 1, left), platinum particles are visible, but their clear visualization is absent, which is characteristic of an amorphous structure. This was confirmed by X-ray diffraction patterns obtained on a Bruker D8 Advance instrument during X-ray phase analysis (XRD). The absence of distinct peaks from the Pt crystal lattice (Fig. 3, left) indicates the absence of a formed metal form. While on the X-ray diffraction pattern of the sample obtained by the MS method, almost all reflections from the face-centered cubic (FCC) crystal lattice of platinum are observed (Fig. 3, right).

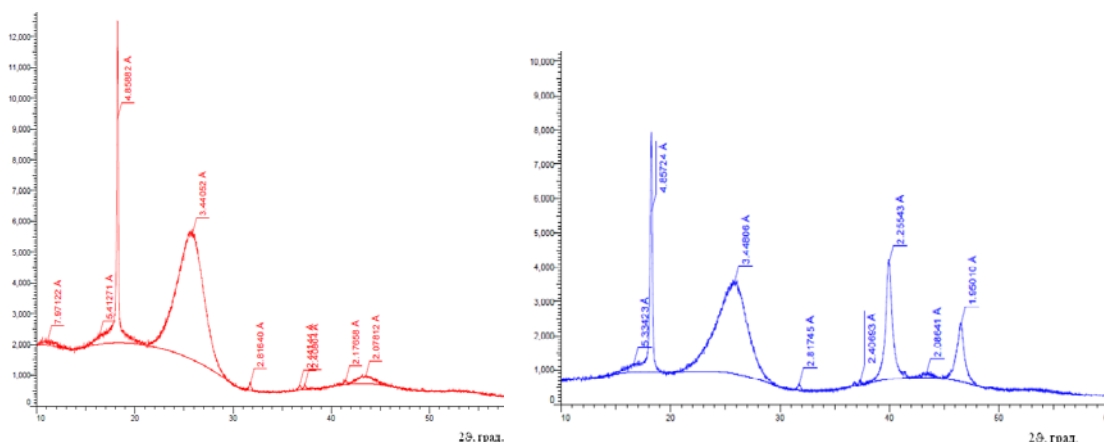


Fig.3. Diffractograms of Pt/ELAT_H₂ (left) and Pt/ELAT_MR (right) (the interplanar distances are shown above the lines)

To determine the ECSA and the electrodes durability during the durability stress-test (DST), which consists of cycling the potential, cyclic voltammograms (CVs) were taken. Registration of CVs was performed using a Solatron 2085 potentiostat. The research methodology was described in [6]. The electrochemistry specific active surface (ECSA) of platinum was calculated by integrating a part of the potentiodynamic curve corresponding to the hydrogen sorption peaks in accordance with the procedure described in [7]. The results of electrochemical studies are presented in Tab. 1.

Table 1

The results of DST (before and after) and particle size Pt of the studied samples

Sample	ECSA, m ² /g		Utilization, %	Particle size, nm	
	before	after		before	after
Pt/ELAT_MR	55,3	44,1	20	1,7	2,5
Pt/ELAT_H ₂	43,2	38,0	12	-	7,6
Pt/ELAT_EG	61,2	43,4	29	4,4	6,7
Pt/ELAT_BG	46,2	31,0	33	6,1	7,7
Pt/ELAT_0	39,0	35,9	8	9,2	10,5
Pt ⁴⁰ /Cv ¹⁰ /ELAT	37,8	25,5	33	6,4	11,3

The obtained data (tab. 1) show that Pt-sprayed GDL has optimal characteristics in comparison with standard electrocatalysts. It should also be noted that the ESCA value of this sample stabilizes after 1500 cycles. Sample

Pt-activated GDLs obtained by the method of impregnation have good degradation stability and ECSA value. However, these electrodes need refinement of the platinum reduction technique, in particular, the hydrogen reduction technique, since this method of chemical reduction of Pt directly in the volume of the microporous layer of the GDL did not allow the formation of FCC. This may subsequently affect the performance of the fuel cell.

This study was supported by NRC “Kurchatov Institute” (directive No 1808 from 14.08.2019, subprogram 6) RFBR according to the research project № 20-08-00927.

References

- [1] S. Cherevko, N. Kulyk, and K. J. J. Mayrhofer, “Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum.”, *Nano Energy*, vol.29, 275–29, (2016).
- [2] E.N. Gribov, A.N. Kuznetsov, V.A. Golovin, I.N. Voropaev, A.V. Romanenko, and A.G. Okunev, “Degradation of Pt / C catalysts under start-stop cycling conditions”, *Electrochemistry*, vol.50, N7, 780–792, (2014).
- [3] V.I. Pavlov, E.V. Gerasimova, E.V. Zolotukhina, and G.M. Don, “Degradation of Pt/C Electrocatalysts Having Different Morphology in Low-Temperature PEM Fuel Cells”, *Nanotechnologies in Russia*, vol.11, 743–750, (2016).
- [4] J. Zhang, “PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications”, *Springer* (2008).
- [5] O.K. Alexeeva and V.N. Fateev, “Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.41, N5, 3373–3386, (2016).
- [6] N.A. Ivanova, O.K. Alekseeva, V.N. Fateev, B.L. Shapir, D.D. Spasov, S.M. Nikitin, M.Yu. Presnyakov, N.N. Kolobylyna, M.A. Soloviev, A.I. Mikhalev, S.A. Grigoriev, “Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.44, N56, 29529–29536, (2019).
- [7] S.A. Grigoriev, E.K. Lyutikova, S. Martemianov and V.N. Fateev, “On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.32, N17, 4438–4442, (2007).

Магнетронное распыление как метод модификации углеродных носителей электрокатализаторов

Е.С.Кудинова, Н.А.Иванова, В.В.Тишкин, Е.В.Кукуева, А.И.Михалев, Б.Л.Шапир и О.К.Алексеева

НИИ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Magnetron sputtering as a method for modifying carbon carriers of electrocatalysts

E.S.Kudinova, N.A.Ivanova, V.V.Tishkin, E.V.Kukueva, A.I.Mikhalev, B.L.Shapir and O.K.Alexeeva

National Research Centre “Kurchatov Institute”, 123098, Moscow, Akademika Kurchatova sq., 1, Russia

e-mail: ivanovana.1989@mail.ru

Углеродные материалы, такие как нанотрубки, углеродная ткань, сажа, восстановленный оксид графена и др. используются в топливных элементах (ТЭ), в том числе в качестве носителей для электрокатализаторов. Повышение долговечности и эффективности работы ТЭ достигается различными путями, один из них – модификация носителей гетероатомными добавками.

Модификация проводится химическими и физическими методами. Химически допированные серой нанотрубки показывают электрохимическую активность, достаточную для их использования в реакциях окисления и восстановления кислорода без дополнительного нанесения металлического катализатора [1].

Авторы работы [2] применили травление в плазме магнетрона и химическое допирование оксида графена серой и азотом. Активность каталитической системы оказалась сопоставимой и с безметаллическими катализаторами, и с последними разработанными катализаторами на основе переходных металлов. Это связано не только с травлением носителя, но и с взаимодействием серы и азота в связывании структурных дефектов. Внедрение гетероатомов приводит к перераспределению зарядов (в случае азота) или изменению спиновой плотности (в случае серы), что позволяет получить более эффективные катализаторы [3,4].

Помимо серы и азота, в углеродную матрицу вводят такие элементы как фосфор, кислород, бор [5,6]. Углеродные сферы, химически модифицированные кислородом, фосфором и азотом, проявляют не только высокую активность в реакциях выделения кислорода и водорода, но и достаточную стабильность [5]. Допирование бором также положительно влияет на свойства электрокатализатора, увеличивая электрохимическую активность и снижая сопротивление переносу заряда благодаря увеличению дефектов в углеродной матрице носителя [6].

Нами выбран физический способ модификации – метод магнетронного распыления, который позволяет осуществить распыление материалов с использованием мишеней практически любого состава [7]. Цель работы заключается в выборе оптимального режима модификации углеродного носителя серой и азотом методом магнетронного распыления.

В качестве носителя нами выбрана гидрофильная сажа Vulcan-XC 72. Модификация подложки заключается в обработке серой и азотом отдельных образцов, а также совместном допировании. Нанесение проводилось в установке магнетронного распыления МИР-1 в НИИ КИ. В установке МИР-1 используется режим распыления с постоянным током (DC sputtering). Дополнительные возможности для эффективного распыления обеспечиваются импульсным биполярным источником питания APEL. Импульсный источник пи-

тания позволяет проводить распыление диэлектрических материалов, а также осуществлять ионную обработку материалов со смещением электрического потенциала на подложке с носителем [8].

Для создания мишеней для модифицирования серой в плазме газового разряда использовалась кристаллическая сера и графит. Выбраны следующие соотношения серы и графита для мишеней: 75/25 об. % S/C и 50/50 об. % S/C.

Предварительно все образцы носителя подвергались обработке для очистки поверхности, которая заключалась в прогреве при 120-125 °С в условиях вакуума. Модифицирование сажи серой проходило в атмосфере аргона, при давлении $7 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Для возбуждения разряда применяется импульсный источник питания постоянного тока. Основные характеристики режимов распыления приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики процесса модифицирования образцов серой

Соотношение компонентов мишени	U _{маг} , В	I _{маг} , А	f, кГц	τ, мкс	t _{обработки} , мин
75/25 об. % S/C	-300	0,01	100	3	30
50/50 об. % S/C	-300				60
50/50 об. % S/C	-400				60
50/50 об. % S/C	-300				30

Для более широкого исследования влияния гетероатомных добавок на эффективность работы электрокатализаторов один из допированных серой образцов (50/50 об. % S/C, t_{обработки} = 30 мин) дополнительно обработан азотом в плазме газового разряда. Для возбуждения разряда использован источник питания постоянного тока. В качестве мишени использован графит без включений. Напряжение для возбуждения разряда между катодом и анодом составило 600 В, на подложку с обрабатываемым наноматериалом с помощью импульсного источника питания постоянного тока подается напряжение смещения -400В, 40 кГц, 10 мкс (положительный импульс), I = 0,01 А. Время обработки 1 час. Газ: Ar/N₂ = 2,5·10⁻² мм.рт.ст. (3.25 Па). Такой режим распыления позволяет обрабатывать наноматериалы непосредственно ионизированным рабочим газом. Для анализа поверхности и определения содержания серы на начальном этапе нами выбраны методы сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 1,2). Измерения выполнены на приборе Titan 80–300.

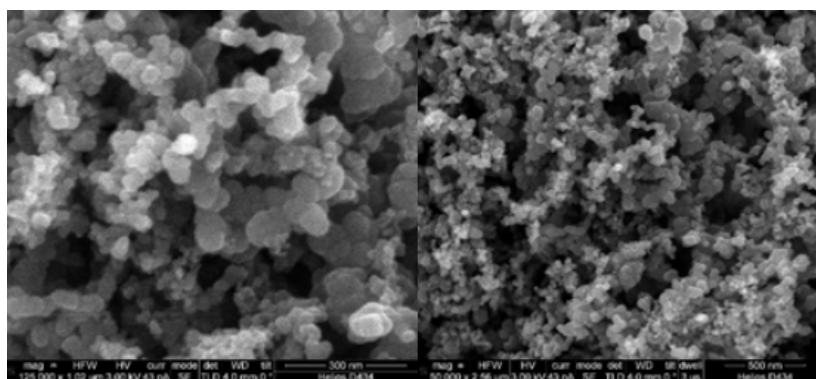


Рисунок 1. СЭМ-изображения частиц сажи, допированных серой.

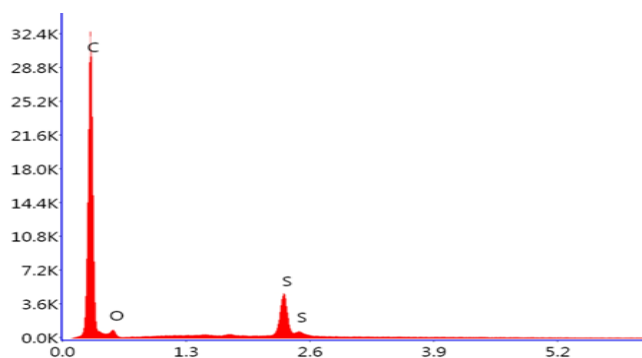


Рисунок 2. Спектр распределения элементов в анализируемом образце сажи.

Процентное содержание элементов в образце модифицированного носителя представлены в таблице 1.

Исходя из данных СЭМ и ЭРС, можно сделать вывод, что сера успешно включена в матрицу углеродного носителя. Данные микроскопического анализа говорят о том, что метод магнетронного распыления может быть успешно применён для допирования серой углеродных носителей при подборе подходящего режима распыления. Однако, для определения структуры углерода до и после допирования,

а также валентного состояния серы необходимо дополнительное комплексное исследование.

Таблица 1

Процентное содержание элементов в анализируемом образце

Element	Weight %	Atomic %
C	88.07	92.92
O	5.96	4.72
S	5.97	2.36

Работа выполнена при поддержке Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (директива № 1808 от 14.08.2019, подпрограмма 6) и РФФИ в соответствии с исследовательским проектом № 18-29-23030.

Литература

- [1] A.M. El - Sawy, I.M. Mosa, D. Su et al. «Controlling the Active Sites of Sulfur - Doped Carbon Nanotube–Graphene Nanolobes for Highly Efficient Oxygen Evolution and Reduction Catalysis», *Adv. Energy Mater.*, vol.6 (2015).
- [2] Y. Tian, R. Mei, D. Xue et al. «Enhanced electrocatalytic hydrogen evolution in graphene via defect engineering and heteroatoms co-doping», *Electr. Acta*, vol.219, pp.781-789 (2016).
- [3] I. Jeon, S. Zhang, L. Zhang et al. «Edge-Selectively Sulfurized Graphene Nanoplatelets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: The Electron Spin Effect», *Adv. Mater.*, vol.25, pp.6138-6145 (2013).
- [4] K. Gao, B. Wang, L. Tao et al. «Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N - Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co- Doping», *Adv. Mater.*, vol.31, pp.1805121 (2019).
- [5] S. Huang, Y. Meng, Y. Cao et al. «N-, O- and P-doped Hollow Carbons: Metal-Free Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions», *App. Catal. B: Environ.*, vol.248, pp.239-248 (2019).
- [6] M.H. Yeh, Y.A. Leu, W.H. Chiang et al. «Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalyst for dyesensitized solar cells: Heteroatom doping level effect on tri-iodide reduction reaction», *Jour. of Pow. Sour.*, vol.375, pp.29-36 (2016).
- [7] P.J. Kelly, R.D. Arnell «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications», *Vacuum*, vol.56, iss.3, pp.159-172 (2000).
- [8] В.О. Осирко «Импульсный биполярный источник питания для магнетронных распылительных систем», диссертация к.т.н., Томск, 2016.

Азотирование углеродных носителей методом магнетронно-ионного распыления

**М.В. Козлова^{1,2}, И.В. Пушкарева², Б.Л. Шапир², О.К. Алексеева², Д.А. Симкин²,
А.С. Пушкарев²**

¹НИУ «МЭИ», 111250, г. Москва, Красноказарменная улица, д.14

²НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва пл. Академика Курчатова, д.1

Nitrogen doping of carbon supports by means of magnetron sputtering

**M.V. Kozlova^{1,2}, I.V. Pushkareva², B.L. Shapir², O.K. Alekseeva², D.A. Simkin²,
A.S. Pushkarev²**

¹National Research University «MPEI», Krasnokazarmennaya 14, 111250, Moscow

²NRC «Kurchatov Institute», Akademika Kurchatova pl 1, 123182, Moscow

e-mail:KozlovaMarV@mpei.ru

Современные технологии производства энергии вносят существенный вклад в такие негативные процессы, как глобальное потепление и загрязнение воздуха вредными веществами, которое вызывает образование смога в крупных городах. Топливные элементы с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) обеспечивают чистое и эффективное производство энергии, а электрохимическое накопление и преобразование энергии в целом позволяет конструировать энергоустановки с нулевым выбросом углерода, используя возобновляемые источники энергии в качестве первичных. Кроме того, их работа характеризуется отсутствием шума и вибраций, а присущая им модульность обеспечивает широкий спектр возможных отраслей применения.

В качестве носителей катализаторов топливных элементов обычно используются углеродные сажи с турбостратной структурой, которые являются недостаточно стабильными в условиях протекания реакции восстановления кислорода (РВК) [1]. Поэтому альтернативные углеродные материалы, такие как восстановленный оксид графена (ВОГ) и другие производные наноматериалы на основе графена находят свое применение в качестве носителей катализаторов. Указанные углеродные наноматериалы характеризуются высокой удельной поверхностью, стабильностью, электропроводностью, а также предоставляют широкие возможности по управлению свойствами своей поверхности за счет ее модификации [2, 3].

Азотирование является эффективным способом, позволяющим управлять электрокаталитическими свойствами углеродных материалов путем внедрения атомов азота в их структуру в широком диапазоне концентраций [4]. В частности, наличие атомов азота способствует повышению стабильности как носителя, так и наночастиц Pt на его поверхности, лучшей дисперсности наночастиц и увеличению удельной активности электрокатализатора [5].

В представленной работе рассмотрены углеродные наноматериалы (включая ВОГ), допированные внедренными атомами азота с помощью установки по магнетронно-ионному распылению. Полученные углеродные наноматериалы (включая восстановленный оксид графена) содержат внедренные атомы азота, находящиеся в зависимости от условий плазменной обработки в пиридиновом, пиррольном или графитовом состоянии, в концентрации не менее 4 ат. % (рис. 1).

Показано, что применение азотированного ВОГ, в качестве носителя электрокаталитически активных наночастиц Pt позволяет повысить удельную и электрохимически активную поверхности катализатора, а также обеспечить его более высокую стабильность, что откры-

вает возможность увеличения удельной мощности топливного элемента с ТПЭ на их основе и снизить содержание Pt в составе электрокаталитического слоя.

Морфология восстановленного оксида графена и катализаторов на его основе была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. В частности, ВОГ представляет собой многослойные соединенные между собой нанолиты с площадью удельной поверхности (по БЭТ) ок. $600 \text{ м}^2/\text{г}$, что позволяет приблизительно оценить число слоев равным 5.

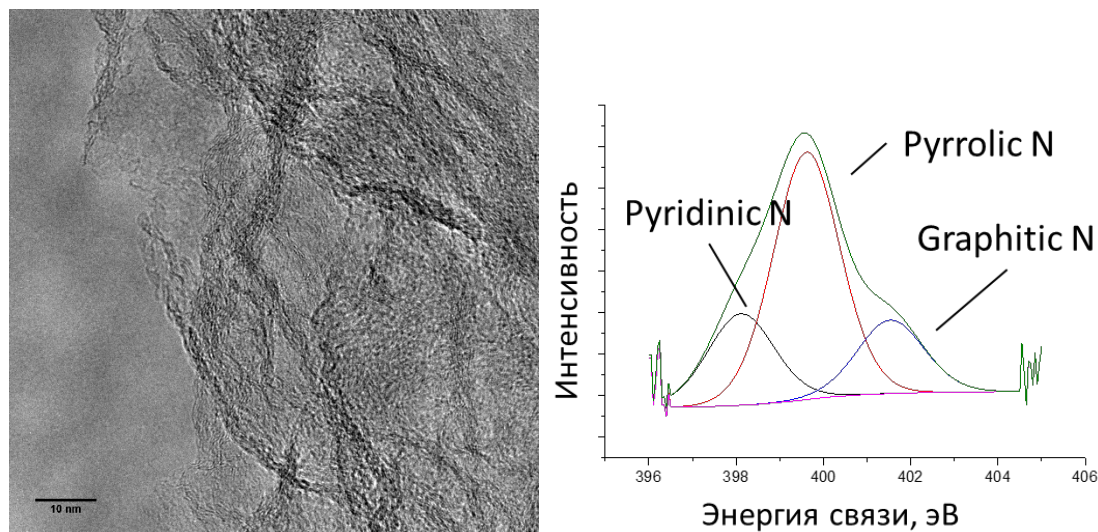


Рисунок 1. Изображение ВОГ (слева), модифицированного азотом с помощью установки по магнетронно-ионному распылению, и его фотоэлектронный спектр (N 1s) (справа)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-53025, а также при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (проект № 1808 от 14.08.2019, подпрограмма 6).

Литература

- [1] Samaneh Shahgaldi, Jean Hamelin «Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review», *Carbon*, vol.94, 705-728, (2015).
- [2] Shuaiba Samad, Kee Shyuan Loh, Wai Yin Wong, Tian Khoon Lee, Jaka Sunarso, Seng Tong Chong, Wan Ramli Wan Daud «Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.43, 7823-7854, (2018).
- [3] Francesco Bonaccorso, Luigi Colombo, Guihua Yu, Meryl Stoller, Valentina Tozzini, Andrea C. Ferrari, Rodney S. Ruoff, Vittorio Pellegrini «Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage», *Science*, vol.347, 1246501 (2015).
- [4] Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, Liming Dai «Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications», *ACS Nano*, vol.4, N3, 1321-1326, (2010).
- [5] Haibo Wang, Thandavarayan Maiyalagan, Xin Wang «Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications», *ACS Catalysis*, vol.2, 781-794, (2012).

Исследование $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$, как потенциального анодного материала твердооксидного топливного элемента.

Клементьева Н.Е., Кириллова Н.И., Телегин С.В., Сулейманов Е.В.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, 603950, г.Нижний Новгород, пр.Гагарина,23*

Study of $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ as a potential anode material for a SOFC.

Klementeva N.E., Kirillova N., Telegin S.V., Suleimanov E.V.

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950, Nizhnij Novgorod, pr. Gagarin, 23

e-mail: nadin_klem@mail.ru

Соединения со структурой двойного перовскита A_2BMoO_6 устойчивы в восстановительной атмосфере, обладают смешанной электронно-ионной проводимостью и каталитической активностью к окислению углеводородов. Данные характеристики предполагают их использование в качестве перспективных анодных материалов ТОТЭ. Структура двойного перовскита, позволяет варьировать свойства соединений при частичном или полном легировании А и/или В1 подрешетки. В данной работе выбор В-катиона был основан на имеющихся в литературе данных по характеристикам ТОТЭ с анодом из материала $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ [1, 2]. Замена в А-подрешетке Sr^{2+} на катион с большим радиусом- Ba^{2+} должно привести к улучшению фазовой стабильности на границе электролит/анод и электропроводящих свойств.

В ходе работы были определены условия синтеза $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$. Исследована фазовая стабильность соединения на границе с классическими электролитными материалами ($\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{6-d}$, $\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{6-d}$) в условиях эксплуатации и изготовления ТОТЭ. Определена температурная зависимость электропроводности.

Исследование фазового состава синтезированных образцов проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6100. Химический состав подтверждали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. (РЭМ JEOL JSM-IT300LV с энерго- и волнодисперсионным элементным анализаторами).

Синтез $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ проводили твердофазным методом при температуре 1250°C с использованием в качестве реактивов прекурсора MgMoO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. На основании полученной рентгенограммы, можно заключить, что выбранные условия синтеза позволяют получить однофазный материал. Согласно результатам EDX- спектроскопии, формула соединения представляется в виде $\text{Ba}_{1,975\pm0,009}\text{Mg}_{1,021\pm0,005}\text{Mo}_{1,000\pm0,005}\text{O}_{5,971\pm0,029}$.

Температурную зависимость общей проводимости определяли 4-х контактным методом на постоянном токе (Zirconia - М). Образцы для измерений были вырезаны в виде брусков с размерами $14\times4\times1$ мм из спеченных керамических дисков. Результаты представлены на рисунке 1.

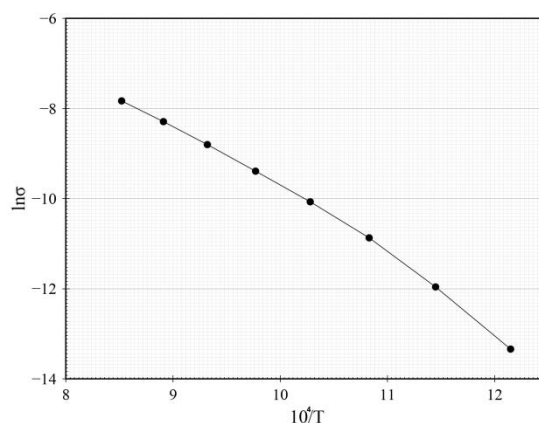


Рис.1. Температурная зависимость общей проводимости $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$

Для изучения химического взаимодействия между материалами порошок $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ был смешан с порошками YSZ и CeY в массовом соотношении 1:1. Спрессованные таблетки спекали при температуре 900°C и 1250°C в течение 192 часов. Проанализировали фазовый состав. Рентгенограммы смеси порошков $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6/\text{YSZ}$ и $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6/\text{CeY}$ после выдержки при температуре 1250°C представлены на рисунке 2.

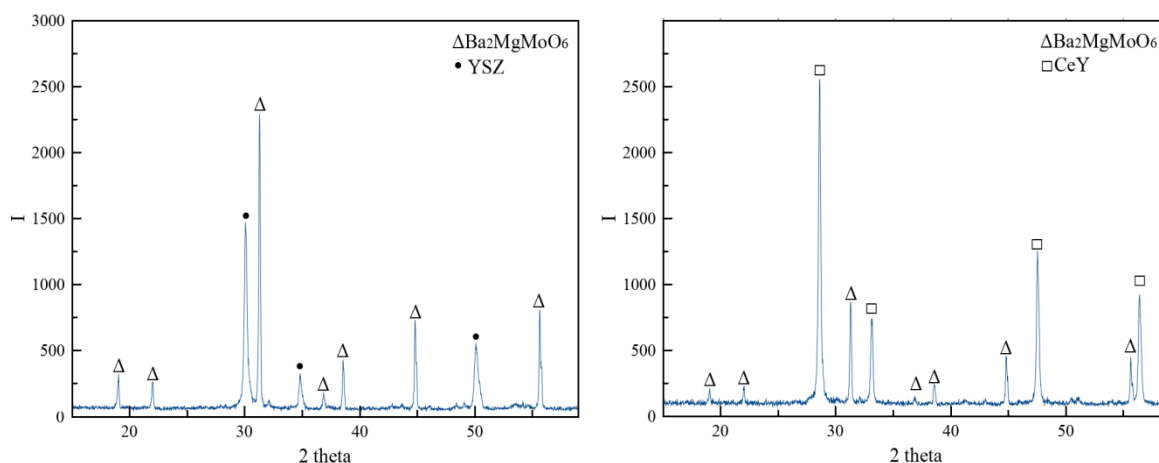


Рис.2. Рентгенограммы порошков $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6/\text{YSZ}$ и $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6/\text{CeY}$ при температуре 1250°C

Согласно полученным данным, соединение $\text{Ba}_2\text{MgMoO}_6$ не образует новых фаз на границе с классическими электролитными материалами.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им.Н.И. Лобачевского).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (договор № 0729-2020-0053).

Литература

- [1] D.Marrero-López, J.Peña-Martínez, J.C.Ruiz-Morales, D.Pérez-Colla, M.A. Aranda, “Synthesis, phase stability and electrical conductivity of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ anode”, J. Materials Research Bulletin, vol.43, N8, pp.2441-2450 (2008).
- [2] Long Jiang, Gan Liang, Jiantao Han, “Effects of Sr-site deficiency on structure and electrochemical performance in $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ for solid-oxide fuel cell”, J. of Power Sources, vol.270, pp.441-448 (2014).

Синтез и электропроводность $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$, замещенного сурьмой и оловом

А.В.Климова^{1,2}, З.А.Михайловская^{1,2}, Е.С.Буянова^{1,2}

¹УрФУ, 620026, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Куйбышева, д.48

²ИГГ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. Ак. Вонсовского, д.15

Synthesis and electrical conductivity of antimony- or tin- doped $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$

A.V.Klimova^{1,2}, Z.A.Mikhaylovskaya^{1,2}, E.S.Buyanov^{1,2}

¹Ural Federal University, 620026, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Kuibysheva, 48

²IGG UB RAS, 620016, Yekaterinburg, Sverdlovsk region, Academician Vonsovsky, 15

e-mail: bbgiyongchy@gmail.com

Кислородно-ионные проводники являются ценными перспективными материалами для мембран таких устройств, как кислородные датчики, каталитические системы, газоразделительные мембраны, топливные элементы. Все эти применения требуют быстрого транспорта ионов кислорода, высокую химическую и механическую прочность материалов, строгие значения КТР и т.д.

Данная работа посвящена ионным проводникам на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$, который показал себя как чистый кислородно-ионный проводник [1] с КТР $14\text{--}16 \times 10^{-6}\text{K}$, не взаимодействующий с кобальтитами и манганитами лантана-стронция в пределах рабочих температур до 750°C [2]. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$ кристаллизуется в низкой для ионных проводников симметрии (в триклинной ниже 310°C , выше – переходит в моноклинную модификацию [3]) и имеет уникальную анизотропную структуру, которая включает, с одной стороны, колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$, обеспечивающие анизотропный перенос ионов кислорода, а с другой стороны, квазижидкую подрешетку, состоящую из полиэдров MoO_n и изолированных ионов висмута. Фазовый переход отражается на электропроводящих характеристиках сложного оксида. Замещение в $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$ может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств.

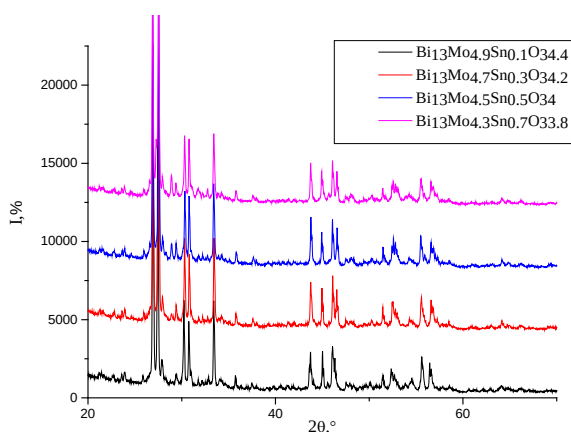


Рисунок 1. Рентгенограмма $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

В настоящей работе твердофазным методом получены серии твердых растворов общего состава: $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sn}_y\text{O}_{34.5 \pm \delta}$ ($y \leq 0.7$, $\Delta y = 0.1$); $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sb}_y\text{O}_{34.5 \pm \delta}$ ($y \leq 1.0$, $\Delta y = 0.1$) и определены их структурные особенности и свойства. Образцы получены по стандартной керамической технологии путем гомогенизации и последующего отжига при температурах 550°C и 890°C .

Определение областей существования твердых растворов и их структурную аттестацию осуществляли методом РФА. Граница области гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.4-\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.35-\delta}$ $x \leq 0.3$. Обнаружено, что при $x = 0\text{--}0.3$ все об-

разцы кристаллизуется в триклинной модификации, а при $x > 0.3$ – в моноклинной. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Пример рентгенограмм приведен на рисунке 1.

Определен размер частиц порошков методом лазерной дифракции. Электронно-микроскопическими исследованиями изучена морфология и состав поверхности брикетов и порошков. Проведено исследование образцов методом ИК-спектроскопии. Электронная сканирующая микроскопия и общий химический анализ сложных оксидов подтвердил номинальное содержание допантов в пробах. Общая электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии на двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в диапазоне температур 200–825°C. Полученные данные представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности в аррениусовских координатах (см. рисунки 2–3). Наблюдается заметное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением. Зависимость проводимости от температуры для образцов, кристаллизующихся в моноклинной симметрии, линейна и монотонна; у образцов, кристаллизующихся в триклинной симметрии, имеется излом, соответствующий полиморфному фазовому переходу.

Было обнаружено, что наибольшую электропроводность проявляют составы $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{34.2}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{34.05}$. Электропроводность составов, допированных Sb, несколько ниже во всей области темпера-

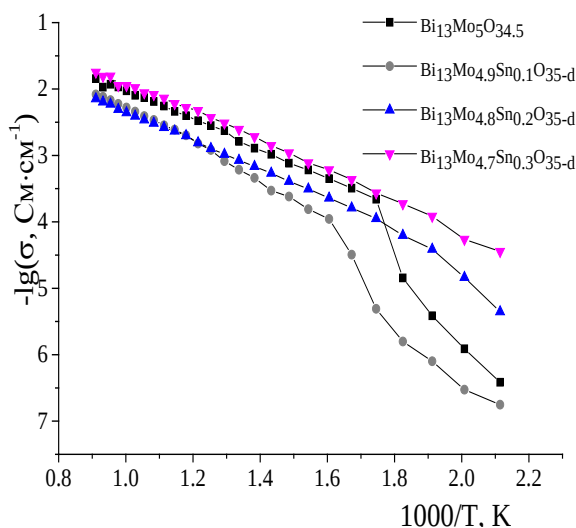


Рисунок 2. Температурная зависимость электропроводности соединений состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-d}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-d}$.

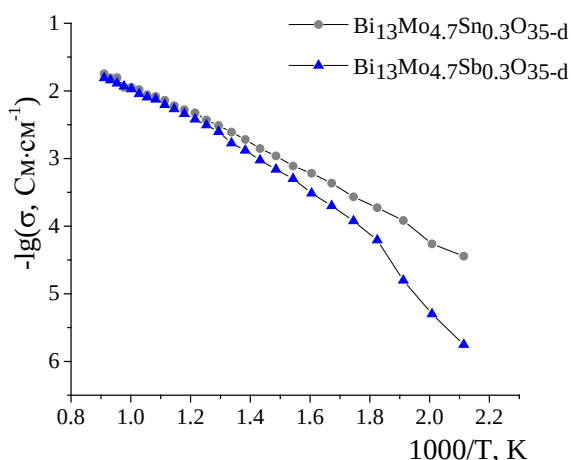


Рисунок 3. Сравнение температурных зависимостей электропроводности исследуемых соединений

тур, чем электропроводность при допировании Sn (рисунок 3) и составляет при 750°C $1.13 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ и $1.16 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-d}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-d}$ соответственно, при 300°C $2.71 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ и $1.19 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ для $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-d}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.5-d}$ соответственно.

По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

Работа выполнена в рамках темы №AAAA-A19-119071090011-6 ИГГ УрО РАН

Литература

- [1] R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki "Bi₂₆Mo₁₀O₈Solid Solution Type in the Bi₂O₃–MoO₃–V₂O₅ Ternary Diagram", *J. Solid State Chem.*, vol.122, N2, pp.394-406 (1996)
- [2] М.В. Морозова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова, С.А. Петрова "Получение и Характеристики Катодных Материалов из Семейства Перовскитоподобных Сложных Оксидов для Кислородпроводящих Молибдатов Висмута", *Вестник КТУ*, N14, сс.206-209 (2012)
- [3] J.D. Buttrey "Compositional and structural trends among the bismuth molybdates", *Top. Catalysis*, vol.15, N2, 235–239, (2001).

Модификация электродного материала ТОТЭ на основе молибдата празеодима

А.И.Котова¹, Н.В.Лысков², Г.Н.Мазо¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские горы, д.1 стр. 3

²ИПФХ РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр-т Академика Семенова, д.1

Modification of SOFC electrode material based on praseodymium molybdate

A.I.Kotova¹, N.V.Lyskov², G.N.Mazo¹

¹ Moscow State University of Lomonosov, 119991, Moscow, Leninsky Gory, 1/3

² IPCP RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academician Semenov av. 1

e-mail: kotovaai2015@yandex.ru

В настоящее время одной из основных задач энергетики является поиск альтернативных источников энергии. Так, например, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) демонстрируют перспективность благодаря ряду преимуществ: высокий коэффициент полезного действия, достигающий 90%; возможность работы с использованием различных видов топлива; отсутствие вредных выбросов в окружающую среду; способность работать без использования катализаторов на основе благородных металлов; отсутствие подвижных конструкций в рабочем процессе, что увеличивает срок эксплуатации ТОТЭ. Однако одними из главных проблем, тормозящих широкое распространение ТОТЭ, являются деградация материалов под действием высокой рабочей температуры порядка 1000°C и высокая стоимость таких устройств по сравнению с традиционными аккумуляторами. Решением первой проблемы может быть поиск новых электродных материалов, работающих при более низких температурах, решением второй - создание симметричных ТОТЭ (СТОТЭ) для значительного удешевления производства. Под симметричными ТОТЭ подразумеваются устройства, в которых в качестве катода и анода выступает один и тот же по химическому составу материал [1].

В составе традиционного ТОТЭ в качестве электролита применяется газоплотная мембрана YSZ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$) или GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$), анодом служит кермет состава Ni/YSZ, а катодом – манганит лантана-стронция $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, имеющий структуру перовскита. Основным недостатком катодных материалов со структурой перовскита как электродного материала ТОТЭ является наличие в их составе щелочно-земельного катиона Sr^{+2} , в то время как в состав электролитов входят оксиды, обладающие кислотными свойствами. Поэтому на границе электрод/электролит возможно образование непроводящих фаз.

Альтернативными электродными материалами, обладающими высокой каталитической активностью и в окислительной, и в восстановительной атмосфере, являются соединения с флюоритоподобной структурой $Ln_5Mo_3O_{16}$, ($Ln=Nd, Pr$), имеющие удвоенную ячейку флюорита. Объектом исследования в данной работе стал молибдат празеодима состава $Pr_5Mo_3O_{16+\delta}$ (РМО), одним из преимуществ которого является наличие смешанной электронной и кислород ионной проводимости.

Ранее было установлено, что величина электропроводности РМО на воздухе в температурном интервале 100-900°C возрастает от $\sim 10^{-7}$ до $\sim 10^{-2}$ См/см и практически не зависит от давления кислорода в газовой фазе в интервале от 10^{-3} до 0.21 атм [2]. Исследование химической стабильности РМО по отношению к твердым электролитам показало отсутствие химического взаимодействия с GDC и Pr_6O_{11} при 1000°C и YSZ при 950°C [2]. Также следует отметить, что РМО имеет коэффициент термического расширения (КТР), близкий по значению к КТР стандартных электролитов GDC и YSZ [2-3]. Исследование электрохимических

свойств границы PMO/GDC показало, что величины поляризационного сопротивления (R_p) при 800°C в окислительной (воздух) и восстановительной ($\text{Ar-H}_2(5\%)$) атмосферах составили 8.8 Ом*см² и 4.8 Ом*см², соответственно [4]. Уменьшить величину поляризационного сопротивления удалось путем введения электрохимически активной добавки Pr_6O_{11} , так что в окислительной атмосфере ячейка состава PMO–50Pr₆O₁₁ / GDC / PMO–50Pr₆O₁₁ продемонстрировала снижение величины поляризационного сопротивления до 0.6 Ом*см² при 800°C [4].

В настоящей работе с целью получения перспективного электродного материала СТТЭ исследовано влияние состава электродных паст и методов их нанесения на величину поляризационного сопротивления границы электрод/электролит в окислительной и восстановительной атмосферах в интервале температур 600–900°C.

Для этого были приготовлены симметричные электрохимические ячейки на основе твердого электролита YSZ и электродных материалов PMO и PMO–50Pr₆O₁₁. Для предотвращения химического взаимодействия между электродом и электролитом на YSZ наносили методом трафаретной печати пасту состава GDC – 30% масс. рисового крахмала и выдерживали при 450°C в течение 20 минут. В полученный пористый слой методом инфильтрации вводили электрохимически активную добавку Pr_6O_{11} [5]. После этого методом трафаретной печати наносили электродные пасты составов PMO и PMO–50% масс. Pr_6O_{11} . Исследование электрохимических свойств границы электрод/электролит проводили по трехэлектродной схеме подключения с использованием импедансметра P-5X (Electrochemical Instruments, Россия), Россия) в диапазоне частот от 0.1 Гц до 5×10^5 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ в интервале температур 500–900°C на воздухе и в восстановительной атмосфере Ar/H_2 (5% H_2). Температурная зависимость поляризационного сопротивления приведена на рис. 1. Величины поляризационного сопротивления модифицированных электродов PMO и PMO–50Pr₆O₁₁ при 900°C составили 2.4 Ом*см² и 4.3 Ом*см² в окислительной атмосфере (рис. 1а), а в случае восстановительной атмосферы – 6.8 Ом*см² и 5.2 Ом*см², соответственно (рис. 1б).

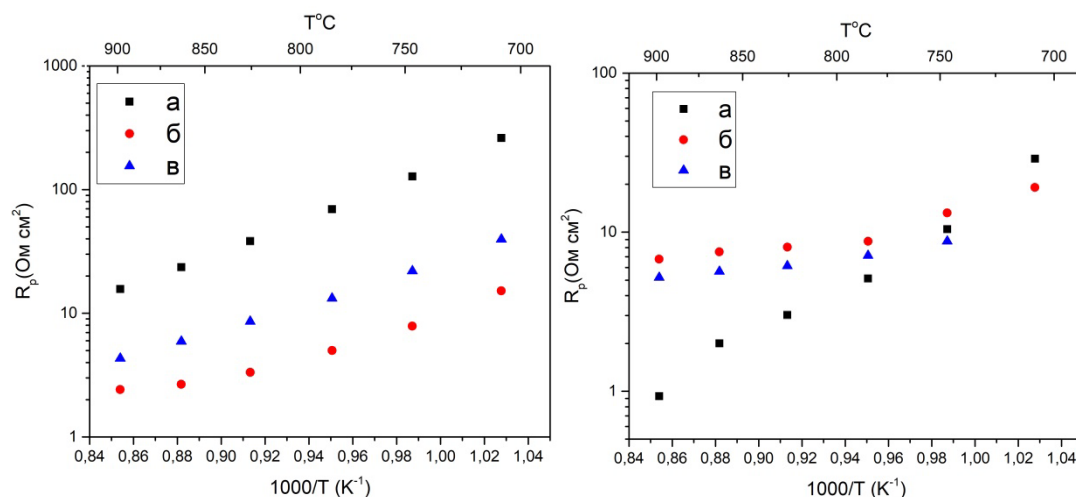


Рисунок 1. Температурная зависимость поляризационного сопротивления в окислительной (а) и восстановительной (б) атмосферах ячеек состава: а – PMO / YSZ / PMO (без добавки Pr_6O_{11}), б – PMO / YSZ / PMO (с добавкой Pr_6O_{11}), в – PMO–50Pr₆O₁₁ / YSZ / PMO–50Pr₆O₁₁ (с добавкой Pr_6O_{11})

В окислительных условиях (рис. 1а) наименьшую величину поляризационного сопротивления демонстрирует ячейка состава PMO / YSZ / PMO с добавкой Pr_6O_{11} . Введение оксида празеодима позволило значительно улучшить электрохимические характеристики ячейки (□ 4 раза по сравнению с чистым PMO) в окислительных условиях. При использовании композитного электрода состава PMO–50Pr₆O₁₁ значение R_p также уменьшается (□ 2 раза по срав-

нению с чистым РМО). В восстановительной атмосфере (рис. 1б) картина принципиально иная: наименьшую величину поляризационного сопротивления демонстрирует граница электрод/электролит, где в качестве электрода использовался РМО без добавки. Это, по-видимому, объясняется высокими значениями проводимости молибдата празеодима в восстановительной атмосфере [2]. Таким образом, в интервале температур 700-800°C введение оксида празеодима как в подслой GDC методом инфильтрации, так и в состав электрода (РМО–50Pr₆O₁₁) приводит к улучшению электрохимических характеристик.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 20-03-00432 и 20-08-00454.

Литература

- [1] B.C.H. Steele «Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness», *Solid State Ionics*, vol.134, 3–20 (2000).
- [2] С.Я. Истомин, А.И. Котова, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов «Pr₅Mo₃O_{16+δ} – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов», *Неорг. химия*, т.63, 1274-1279 (2018).
- [3] V.I. Voronkova, I.A. Leonidov, E.P. Kharitonova «Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates Nd₅Mo₃O₁₆ and Pr₅Mo₃O₁₆», *J. Alloys Compounds*, vol. 615, 395-400, (2014).
- [4] Н.В. Лысков, С.Я. Истомин, А.И. Котова, Г.Н. Мазо, Е.В. Антипов «Электрохимические свойства электродных материалов на основе Pr₅Mo₃O_{16+δ}», *Электрохимия*, т.56, 100-107 (2020).
- [5] C. Nicollet, A. Flura, V.Vibhu, A. Rougier, J-M. Bassat, J-C. Grenier «An innovative efficient oxygen electrode for SOFC: Pr₆O₁₁ infiltrated into Gd-doped ceria backbone», *International journal of hydrogen energy*, vol.41, 15538-15544 (2016).

Стеклогерметики для ТОТЭ с несущим Ni-YSZ анодом

**Д.А.Крайнова¹, Н.С.Саетова¹, А.С.Фарленков^{1,2}, А.В.Ходимчук¹, И.Г.Полякова³
А.В.Кузьмин^{1,2}**

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137,
г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034,
г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Glass sealants for SOFC on Ni-YSZ anode

**D.A.Krainova¹, N.S.Saetova¹, A.S.Farlenkov^{1,2}, A.V.Khodimchuk¹, I.G.Polyakova³,
A.V.Kuzmin^{1,2}**

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
620137, Yekaterinburg, Russia, S. Kovalevskoi, 22

²Yeltsin Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia, Mira, 19

³Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, 199034,
St. Petersburg, Makarova emb., 2

e-mail: dashakraynova@yandex.ru

Среди альтернативных источников энергии наибольшую эффективность имеют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). В последнее время широкое распространение получили конструкции ТОТЭ на несущем аноде благодаря достаточно высоким показателям удельной мощности и простоте изготовления. Традиционным материалом анода является Ni-YSZ, который при работе в восстановительной атмосфере подвержен изменению коэффициента термического расширения (ТКЛР) из-за перехода $\text{NiO} \rightleftharpoons \text{Ni}$. Соединение таких элементов достаточно сложно из-за появления термических напряжений на границе анод|стеклогерметик|интерконнектор, поэтому в качестве материала герметика стоит рассматривать некристаллизующееся стекло вместо традиционных стеклокерамик, благодаря его возможности выдерживать такие напряжения во время нагрева и охлаждения конструкции [1].

Для исследования данной возможности была выбрана система стекол $59.6\text{SiO}_2-11.0\text{Al}_2\text{O}_3-(10.6-x)\text{ZrO}_2-3.4\text{CaO}-15.4\text{Na}_2\text{O}-x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x = 0; 2; 4$ мас. %) с низкой склонностью к кристаллизации при рабочих температурах ТОТЭ (до 850 °C). С помощью комплекса термических методов (дифференциальная сканирующая калориметрия, дилатометрия, высокотемпературная микроскопия), растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа было установлено, что введение оксида иттрия в данной системе способствует небольшому снижению температуры склейки и ТКЛР стекла, устранению дефектов в слое стеклогерметика и уменьшению его кристаллизационной способности. Так, состав $59.6\text{SiO}_2-11.0\text{Al}_2\text{O}_3-6.6\text{ZrO}_2-3.4\text{CaO}-15.4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас.%) сохраняет аморфность при исследовании на инертной подложке при температуре 850°C вплоть до 1000 °C, благодаря чему сохраняет свои свойства и может быть предложен для соединения для таких элементов с нестабильным ТКЛР, как анод Ni-YSZ и Fe-Ni сплав интерконнектора.

Для определения фазовой и химической стабильности данного состава в условиях работы ТОТЭ проведены исследования в контакте с материалами анод-поддерживающей конструкции в окислительной и восстановительной атмосферах при 850°C в течение 250 и

300 ч. Микрофотографии шлифов поперечного сечения исследуемых образцов представлены на рисунке 1.

Из представленных микрофотографий видно, что взаимодействия между стеклогерметиком и анодом NiO(Ni)-YSZ нет, но со временем происходит проникновение герметика в ближайший слой пористого анода. Однако, на границе стеклогерметик|Fe-Ni сплав после выдержки в окислительной атмосфере наблюдается образование слоя Fe_2SiO_4 , что вызвано недостатком кислорода на границе раздела из-за плотного контакта между материалами. Также, было установлено, что процессы кристаллизации в герметике чувствительны как к материалу подложки, так и к атмосфере. В случае подложки NiO-YSZ при выдержке на воздухе наблюдается образование небольшого количества кристаллической фазы CaO, а в атмосфере водорода кристаллизация не наблюдается. В случае подложки из сплава Fe-Ni кристаллизация наблюдается в обеих атмосферах, но выдержка в восстановительной атмосфере усиливает этот процесс.

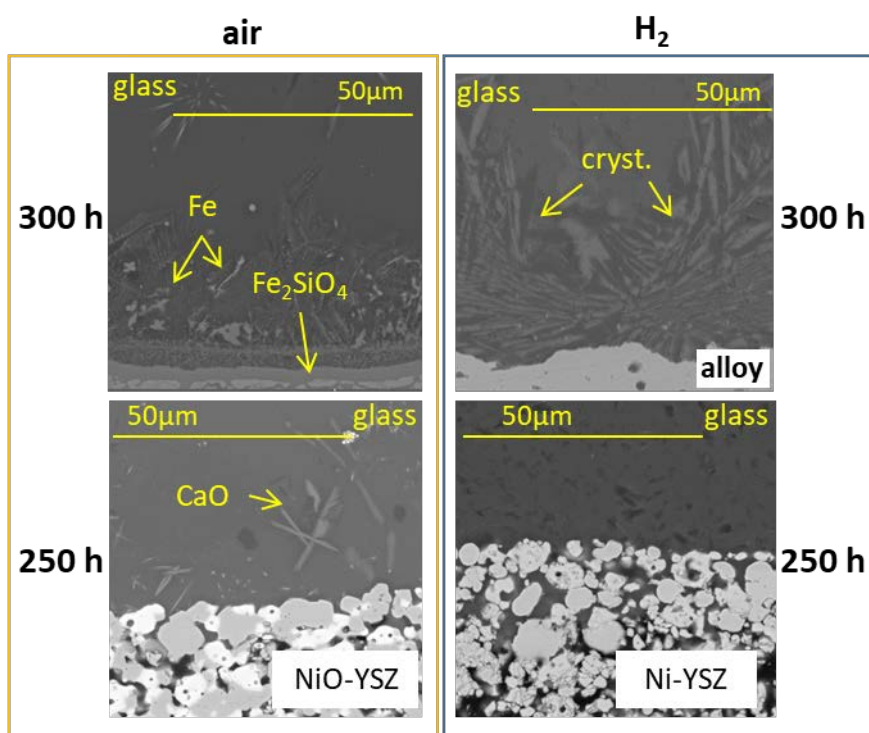


Рисунок 1. Микрофотографии соединений стеклогерметик|Ni-YSZ и стеклогерметик|Fe-Ni сплав после выдержки при 850°C

В целом исследуемый стеклогерметик соответствует требованиям по термической совместимости с материалом анода (средний ТКЛР $12 \cdot 10^{-6}$) и Fe-Ni сплава интерконнектора (ТКЛР $10,1 \cdot 10^{-6}$) и сохраняет целостность соединений при длительных испытаниях при рабочей температуре TOTЭ.

Аналитическая часть работы выполнена с использованием средств центра коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества». Рентгенофазовый анализ образцов стекла после термообработки на платиновой подложке был проведен в ИХС РАН.

Литература

- [1] D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin, A.A. Raskovalov, V.A. Eremin, M.V. Ananyev, R. Steinberger-Wilckens, "Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition", *Ceram. Int.*, vol.46, N4, pp.5193-5200 (2020).

6кВт преобразователь для согласования батареи ТОТЭ с энергосистемой электротранспортного средства

Н.Ф.Вершинин^{1,2}, Д.А.Агарков^{1,2}, С.В.Кузнецов¹, С.И.Бредихин^{1,2}

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

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

6kw converter for SOFC battery to adapt with power system electric vehicle

N.F.Vershinin^{1,2}, D.A.Agarkov^{1,2}, S.V.Kuznetsov¹, S.I.Bredikhin^{1,2}

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

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Moscow region, Institutsky per., 9*

e-mail: kuznetsov@issp.ac.ru

Для зарядки автомобильных литий-ионных аккумуляторов часто применяются напряжение порядка сотен вольт. Батарея ТОТЭ разработки ИФТТ имеет рабочее напряжение 48В. Поэтому для согласования напряжений между автомобильной шиной и ТОТЭ необходим DC-DC преобразователь. Данные преобразователи на мощность выше 1 кВт могут быть сделаны по схемам полумостовых, пуш-пулл или полномостовых преобразователей. Недостатками данных схем является короткие выбросы напряжения при переключении ключей во время процесса регулировки мощности (LdI/Dt), который в ряде случаев может в два и более раз превышать рабочее напряжение. Для решения этой проблемы была предложена резонансная схема, позволяющая развить высокий КПД за счет переключения ключей в нуле тока. Однако ей присущ недостаток, связанный с тем, что резонанс силовой части схемы существует только на определенной частоте. Эта частота и используется для передачи максимальной мощности. Для управления мощностью частоту изменяют, что приводит к появлению выбросов напряжения из-за отклонения точки переключения ключей от нулевого тока. В качестве решения данных недостатков была предложена полномостовая схема с фазовым сдвигом.

Особенностью работы данной схемы является то, что ограничение энергии импульса происходит за счет сдвига фаз одной пары транзисторов относительно другой пары. При этом ширина импульса управления обеих пар не изменяется. Это позволяет избежать разрыва тока в силовой цепи и соответственно к отсутствию выброса напряжения при переключении силовых транзисторов

Выходная мощность контролируется величиной сдвига одной пары транзисторов относительно другой пары, от 100% при сдвиге на 0 градусов, до 0% при сдвиге на 180 градусов

Phase Shifted Full Bridge

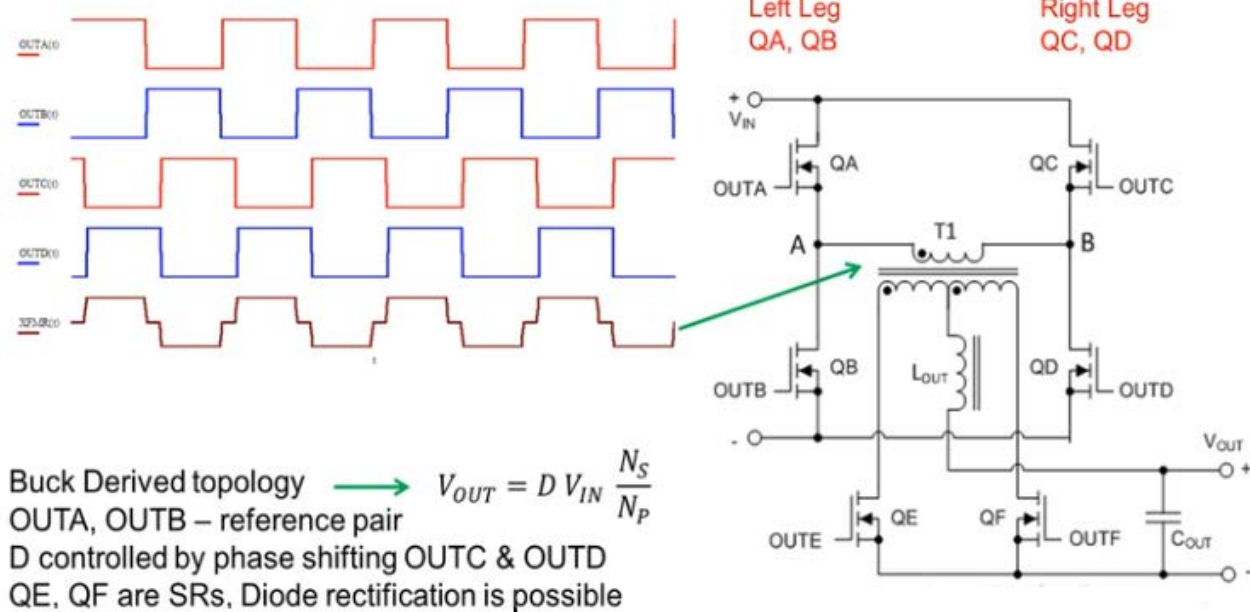


Рисунок 1. Принцип работы полномостовой схемы с фазовым сдвигом

Литература

- [1] Патент US10707775 Method and apparatus for multi phase shift power converter control / Harrison, Michael J Zimmanck, Donald Richard, правообладатель Enphase Energy, Inc дата публикации 07.07.2020.
- [2] Патент US9490709 Hybrid DC-DC converter with LLC converter and full-bridge converter Lee Iloun, Chae Suyon, правообладатель Korea Institute of Energy Research (Daejeon, KR), дата публикации 11.08.2016.
- [3] Патент US9789774 Charger for vehicles Yang Jin Young, Lee Dae Woo, правообладатель Hyundai Motor Company (Seoul, KR) дата публикации 10.17.2017.

Платиновые катализаторы в реакции электроокисления метанола

В.С.Меньшиков, С.В.Беленов, И.Н.Новомлинский

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

Platinum-containing electrocatalysts of methanol oxidation

V.S.Menshikov, S.V.Belenov, I.N.Novomlinskiy

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

e-mail: men.vlad@mail.ru

Спиртовые топливные элементы прямого действия привлекают все больше внимания как альтернативные источники энергии из-за их низкой рабочей температуры и высокой эффективности [1]. Однако крупномасштабное применение метанольных топливных элементов (МТЭ) затруднено неудовлетворительной долговечностью в условия эксплуатации и довольно высокой стоимостью. Доступный и легкий способ снижения стоимости катализаторов, применяемых в топливных элементах (ТЭ) – легирование Pt различными металлами: Cu, Co, Ru, Sn, Fe и др. Легирование не только значительно сокращает использование драгоценного металла Pt, но и облегчает удаление адсорбированного $\text{CO}_{\text{ад}}$ при низких потенциалах. Биметаллические Pt - катализаторы, легированные атомами Au, в последнее время вызывают большой интерес у исследователей всего мира. Золото содержащие материалы обладают превосходной каталитической активностью и стабильностью не только в реакциях окисления спиртов (метанола, этанола), но также и в реакции окисления муравьиной кислоты [2]. Для дальнейшего повышения эффективности PtAu/C катализаторов можно ввести один или несколько других неблагородных металлов, склонных к выщелачиванию: Cu, Co, Fe. Как показывают исследования [3-4], после частичного выщелачивания третьего компонента может развиваться «шероховатая» поверхность катализатора, обогащенная драгоценными металлами, что в свою очередь значительно повышает их активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и реакции окисления спиртов.

В настоящей работе представлено исследование влияние состава PtCuAu/C катализаторов в РОМ и РВК. Дополнительно так же было проведено выборочное исследование стабильности данных катализаторов в «жестком» режиме стресс-тестирования.

Синтез триметаллических PtCuAu/C катализаторов с различным содержанием золота проводили в две стадии. На первой стадии получали PtCu/C материалы с теоретически рассчитанным атомным соотношением Pt : Cu – 1:1 жидкофазным методом восстановления [5]. На второй стадии синтеза использовался метод гальванического замещения части атомов Cu на атомы Au. Таким образом было получено 12 образцов, из которых для дальнейшего изучения была выбрана серия материалов с одинаковой массовой долей Pt ~ 30% и различным содержанием Au от 3 до 20 атомных процента металлической фазы. Большая часть измерений проводилась в трехэлектродной ячейке с рабочим раствором 0.1М HClO_4 (в РОМ +0.5М CH_3OH). Хлоридсеребряный электрод использовали в качестве электрода сравнения, а все значения потенциалов в работе приведены относительно потенциала обратимого водородного электрода.

Некоторые наиболее важные характеристики о составе и структуре полученных катализаторов приведены в Таблице 1. Стоит отметить, что независимо от количества легирующего компонента, средний размер кристаллитов не меняется и равен ~ 3нм. По результатам рент-

геновского флуоресцентного анализа (РФЛА) видно, что количество Cu не соответствует теоретически рассчитанному, что свидетельствует о её возможном выщелачивании.

Таблица 1

Характеристики состава и структуры PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов с различным содержанием золота, полученные методом гальванического замещения

Материал	Состав расчетный	Состав (РФЛА)	ω (Me)	Dcp, нм
Pt/C (JM40)	Pt	Pt	40±1	2.3±0,4
PtCu/C	Pt1Cu1	Pt1Cu1	37±1	2.7±0,4
PtCuAu/C (3% Au)	Pt1Cu0.91Au0.06	Pt1Cu0.56Au0.07	33±1	2.8±0,4
PtCuAu/C (5% Au)	Pt1Cu0.85Au0.10	Pt1Cu0.51Au0.10	34±1	3.0±0,4
PtCuAu/C (10% Au)	Pt1Cu0.72Au0.19	Pt1Cu0.43Au0.19	41±1	3.1±0,4
PtCuAu/C (20% Au)	Pt1Cu0.45Au0.36	Pt1Cu0.33Au0.40	38±1	2.8±0,5

После стадии стандартизации (активации поверхности) для серии материалов измеряется электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП) по адсорбции/ десорбции водорода и окислению моно слоя хемосорбированного СО. Затем измеряется активность в РВК и РОМ. Полученные данные представлены в Таблице 2 и 3.

Таблица 2

Параметры, характеризующие электрохимическое поведение в РВК PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов с различным содержанием золота, полученные методом гальванического замещения

Материал	ЭХАП, м ² /г (Pt)		I _к , (0.9 В)		n	E _{1/2} при 1600 об/мин, В
			А/г(Pt)	А/м ² (Pt)		
	Н _{адс}	СО				
Pt/C (JM 40)	78±7	74±8	120±4	1.6±0.1	3.8±0.1	0.92
PtCu/C	40±4	38±4	165±5	4.2±0.1	3.9±0.1	0.92
PtCuAu/C (3% Au)	36±4	35±3	114±4	3.2±0.1	3.9±0.1	0.91
PtCuAu/C (5% Au)	39±4	35±4	200±6	5.4±0.1	3.7±0.1	0.92
PtCuAu/C (10% Au)	29±3	30±3	160±5	5.4±0.1	3.7±0.1	0.92
PtCuAu/C (20% Au)	16±2	17±2	81±4	4.9±0.1	2.0±0.1	0.91

ЭХАП – электрохимически активная площадь поверхности, определенная по H_{адс} – адсорбции/десорбции водорода или СО – по количеству электричества пошедшему на окисление моно слоя хемосорбированного СО, I_к – величина кинетического тока (при E = 0.9 В), n – число электронов, участвующих в токогенерирующей реакции, E_{1/2} – потенциал полу волны (при 1600 об/мин).

Для РОМ были получены и проанализированы наиболее важные характеристики, которые являются предпочтительными для сравнения активности катализаторов: потенциал начала окисления спирта, потенциал в вершине и максимальная плотность тока. Из Таблицы 3 видно, что материал, содержащий 5% Au демонстрирует большую активность в РОМ, чем коммерческий катализатор JM40, исходный биметаллический PtCu/C и остальные триметаллические PtCuAu/C материалы. Что также подтверждается и хронопотенциометрическими измерениями.

Таким образом по результатам оценки каталитической активности материалов установлено, что для триметаллических структур существует некое оптимальное значение содержа-

ние атомов Au, в данном случае – 5%. PtCuAu (5%) продемонстрировал увеличение активности в РОМ в 2 раза и в РВК в 1.7 раз, в сравнении с коммерческим образцом JM40.

Таблица 3

**Параметры, характеризующие электрохимическое поведение
в РОМ PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов**

Материал	$E_{\text{нач}}$, В	$E_{\text{пик}}$, В	$I_{\text{масс}}$, А/г(Pt)
Pt/C (JM40)	0.66	1.09	430
PtCu/C	0.64	1.12	680
PtCuAu/C (3% Au)	0.63	1.06	760
PtCuAu/C (5% Au)	0.64	1.10	870
PtCuAu/C (10% Au)	0.64	1.07	640
PtCuAu/C (20% Au)	0.64	0.94	300

$E_{\text{нач}}$ – потенциал начала окисления CH_3OH , определенный методом касательных, $E_{\text{пик}}$ – потенциал максимума прямого пика окисления, $I_{\text{масс}}$ – плотность тока, нормализованная к единице массы Pt.

Авторы благодарят м.н.с. А.Ю. Никулина (ЮФУ) за помощь в съемке и обработке рентгенограмм. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90140.

Литература

- [1] P. Costamagna, S. Srinivasan “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects”, *J. Power Sources*, vol.102, 253-269 (2009).
- [2] S. Chen, M. Malig, M. Tian, A.C. Chen “Electrocatalytic activity of PtAu nanoparticles deposited on TiO_2 nanotubes”, *J. Phys. Chem. C*, vol.116, 3298-3304 (2012).
- [3] Z.H. Zhang, Y. Wang, X.G. Wang “Nanoporous bimetallic Pt-Au alloy nanocomposites with superior catalytic activity towards electro-oxidation of methanol and formic acid”, *Nanoscale*, vol.3, 1663-1674 (2011).
- [4] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C.F. Yu, Z.C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M.F. Toney, A. Nilsson “Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts”, *Nat. Chem.*, vol.2, 454-460 (2010).
- [5] A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov, V.S. Menshikov, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko, E.A. Moguchikh “Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol.43, 3676-3687 (2018).

Влияние массовой доли платины на электрохимические параметры Pt/C катализаторов

К.О.Паперж, А.А.Алексеев

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

Effect of the mass fraction of platinum on the electrochemical parameters of Pt/C catalysts

K.O.Paperzh, A.A.Alekseenko

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

e-mail: kpaperzh@yandex.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются современными альтернативными источниками энергии [1]. Токообразующие реакции, электроокисление водорода и электровосстановление кислорода (РВК), протекают в мембранно-электродный блоке (МЭБ), который состоит из двух электродов, разделенных полупроницаемой протонообменной мембраной. Возможность протекания этих реакций с высокой скоростью обуславливает необходимость использования катализаторов. В качестве каталитической основы в МЭБ применяются платиноуглеродные материалы. Для подбора катализаторов с оптимальными функциональными характеристиками, необходимо понимать, как электрохимические параметры (активная площадь поверхности (ЭХАП), активность в РВК и стабильность в ходе стресс-тестирования) зависят от размера кристаллитов и массовой доли платины Pt/C материалов [1,2].

В данной работе для исследования влияния массовой доли платины на электрохимические параметры необходимо было получить «модельные» платиноуглеродные системы, характеризующиеся узкой размерной однородностью частиц, их низкой (близкой) агрегацией и равномерным пространственным распределением. Изучение поведения полученных Pt/C материалов в ходе длительного циклирования проводилось в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В (ОВЭ).

Жидкофазным методом синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида как это описано в [3] были получены материалы (далее обозначены как Ф) с близким средним размером кристаллитов, но различной массовой долей платины. Исследование структурных характеристик проводили с использованием термогравиметрии и рентгенофазового анализа, а электрохимических параметров с помощью циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (таблица 1). Для сравнения были взяты коммерческие Pt/C катализаторы – JM20 и JM40.

Таблица 1

**Структурные и электрохимические характеристики полученных материалов
и коммерческих Pt/C аналогов**

Образец	содержание Pt, %	Дср, нм	ЭХАП м ² /г	И _{масс} , А/г (Pt)	Относительная стабильность, %	λсреднее расчетное расстояние между НЧ, нм
Ф20	20.4 ± 0.6	1.2	120 ± 12	250	86	3.40
Ф25	24.7 ± 0.7	1.2	116 ± 12	220	86	2.87
Ф30	30.9 ± 0.9	1.3	98 ± 10	208	86	2.63
Ф35	34 ± 1.0	1.3	93 ± 9	194	86	2.36
Ф40	39 ± 1.2	1.3	88 ± 9	186	86	1.99
JM20	20 ± 0.6	2.5	84 ± 8	182	82	11.52
JM40	40 ± 1.2	3.9	67 ± 7	121	82	12.83

Полученные материалы характеризуются массовой долей Pt от 20.4 до 39% и средним размером кристаллитов платины около 1.2 нм. Исходя из электрохимической площади поверхности и геометрической была рассчитана степень агрегации наночастиц, которая для синтезированных катализаторов линейки Ф близка и составляет 0.54.

Платиноуглеродные материалы характеризуются высокой ЭХАП, которая уменьшается с увеличением загрузки платины (таблица, рис.1(а)). Считается, что наночастицы платины размером менее 2 нм в ходе длительного стресс-тестирования отрываются от подложки или «слипаются», а с увеличением массовой доли металла частицы в большей степени подвержены агломерации [1]. Но синтезированные материалы ряда Ф, наоборот, демонстрируют высокую устойчивость к деградации (таблица 1), сопоставимую или превышающую стабильность коммерческих аналогов. С увеличением содержания металла происходит уменьшение масс-активности в РВК в ряду от Ф20 до Ф40 (таблица 1), при этом возрастают абсолютные значения кинетического тока (рис. 1(б)).

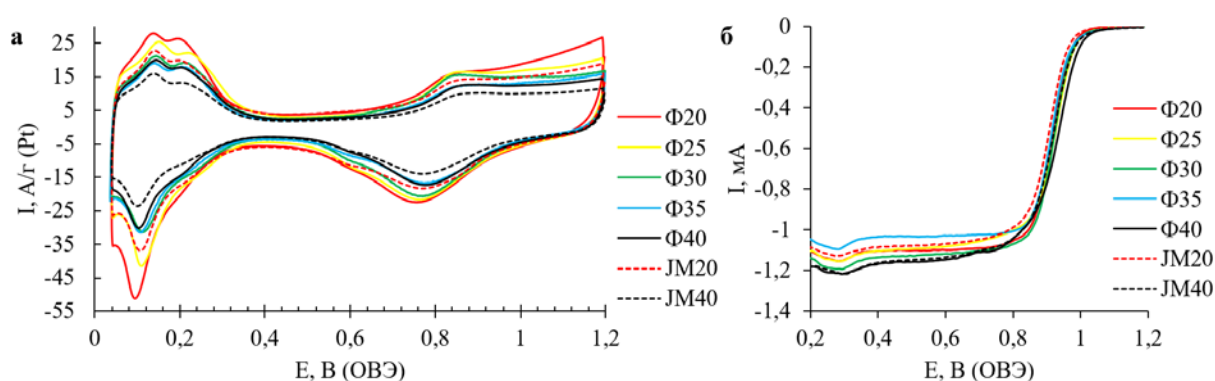


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы (а) и потенциодинамические поляризационные кривые РВК Pt/C образцов (б). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 2 цикл. 0,1М НСlO₄, насыщ. Аг (а). Скорость вращения диска – 1600 об/мин. 0,1М НСlO₄ насыщ. О₂ (б)

Полученные электрокатализаторы ряда Ф превосходят функциональные характеристики коммерческих аналогов JM20 и JM40, что делает их перспективными для использования в НТЭ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Литература

- [1] J. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. Bongard, A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schuth, K. Mayrhofer, “Design Criteria for Stable Pt/C Fuel Cell Catalysts”, *Beilstein J. Nanotechnol*, vol.5, pp.44-67 (2014).
- [2] V.E. Guterman, S.V. Belenov, A.A. Alekseenko, N.Yu. Tabachkova, V.A. Volochaev “The Relationship between Activity and Stability of Deposited Platinum-Carbon Electrocatalysts”, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.53, N5, pp.531-539 (2017).
- [3] A.A. Alekseenko, E.A. Ashihina, S.P. Shpanko, O.I. Safronenko, V.E. Guterman “Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.226, pp.608-615 (2018).

Изучение влияния добавки порообразователя в функциональные слои микротрубчатых твердооксидных топливных элементов

**М.П.Попов¹, А.С.Багисhev¹, В.А.Белоцерковский¹, Н.В.Лысков², Е.А.Левченко²,
И.А.Гвоздков², В.В.Синицын², А.В.Сивак², А.П.Немудрый¹**

*1ИХТТМ СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18
2НИЦ “ТОПАЗ”, Москва, Котляковский пер., д. 18*

Study of the effect of adding a pore former to functional layers of microtubular solid oxide fuel cells

**M.P.Popov¹, A.S.Bagishev¹, V.A.Belotserkovsky¹, N.V.Lyskov², E.A.Levchenko²,
I.A.Gvozdkov², V.V.Sinitsyn², A.V.Sivak², A.P.Nemudry¹**

*1Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry RAS, 630128, Novosibirsk,
Kutateladze str., 18
2“ТОПАЗ” LLC, Moscow, Kotlyakovsky per., 18*

e-mail: popov@solid.nsc.ru

Распределённая энергетика является перспективным направлением в развитии промышленности и энергоснабжения удалённых районов. Однако, ее развитие возможно на основе создания и внедрения новых, более эффективных материалов, оборудования и технологий. Одним из наиболее перспективных направлений решения проблемы обеспечения электрической энергией потребителей являются топливные элементы, которые обладают рядом преимуществ перед другими преобразователями энергии: высокая эффективность, отсутствие вредных выбросов в окружающую среду, подвижных, и, соответственно, подверженных износу элементов, низкий уровень шума и т.д. Среди топливных элементов особое место занимают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые могут использовать различные виды топлива, в том числе метан, и достигать КПД на уровне 70% (при условии утилизации выделяющегося тепла) [1].

На сегодняшний день основной тенденцией является снижение рабочей температуры от 1000 до 500–800°C для создания портативных устройств с тонким электролитом, что позволит понизить омическое сопротивление, а, следовательно, достигнуть большей мощности. Дополнительными требованиями к таким устройствам являются высокая удельная мощность, прочность и возможность быстрого запуска, что может быть реализовано на микротрубчатых (МТ) ТОТЭ (ТОТЭ) [2-3].

Разработка технологии изготовления МТ ТОТЭ является необходимым этапом в разработке новых эффективных генераторов тока для распределенной энергетике и портативных потребителей (Приоритет в дорожной карте «Энерджинет» – перспективного рынка «Национальной технологической инициативы» (НТИ)). Разработка более совершенных среднетемпературных катодных материалов и создание 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 рамках данной работы была отработана методика получения микротрубчатых анодных керметов, способы нанесения и получения слоев с применением порообразователей в приповерхностных слоях. Были измерены вольтамперные характеристики полученных единичных МТ ТОТЭ, изготовленных с применением различных порообразователей.

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

Литература

- [1] K. Kendall, G. Sales, Institute of Energy, London, 55-63 (1994).
- [2] V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A.G. Olabi, S. Cordiner, D. Meissner, Journal of Power Sources, 193, 387–399 (2009).
- [3] W. Wang, J. Qu, P. S. B. Julião, Z. Shao, EnergyTechnol., 7, 33–44 (2019).

Структурированный катализатор полного окисления анодных газов

В.Н.Рогожников^{1,2}, П.В.Снытников², Д.И.Потемкин², А.П.Глов¹

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский проспект, 65, Москва 119991, Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова, Проспект академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

Structured catalyst for total oxidation of anode gases

V.N.Rogozhnikov^{1,2}, P.V.Snytnikov², D.I.Potemkin², A.P.Glotov¹

¹Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Pr. Leninsky, 65, Moscow 119991, Russia

²Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

e-mail: rvn@catalysis.ru

Основным источником получения тепловой и электрической энергии исторически для человечества является непосредственное сжигание ископаемых топлив, таких как угли, жидкие и газообразные углеводороды. В современном мире большую популярность набирают топливные элементы, топливом для которых, в зависимости от типа элемента, может выступать водород или синтез-газ. Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) [2,3] представляют особый интерес, что связано с их высоким КПД и возможности использования в качестве топлива как водорода так и синтез-газа. Однако при работе такого топливного элемента топливо утилизируется не полностью, обычно это значение не превышает 80 %. В таком случае появляется проблема утилизации отходящих газов топливного элемента – анодных газов. Такой газ представляет из себя смесь водорода, CO, метана, азота, углекислого газа и воды. Для этой задачи хорошо подходят катализаторы на основе теплопроводящих металлических подложек с нанесенным носителем активного компонента и активным компонентом в роли которого выступают металлы платиновой группы.

В данной работе проведено исследование структурированного катализатора Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl в процессе окисления анодных газов при различных нагрузках и содержании метана в анодных газах. В таблице 1 приведены результаты испытаний катализатора при разных нагрузках и составе реакционной смеси 0.3 об. % CH₄, 6.1 об. % CO, 8.5 об. % H₂, 76.9 об. % N₂, 8,3 об. % O₂.

Таблица 1

Результаты испытаний катализатора при нагрузках 20000-80000 ч⁻¹.

GHSV, ч ⁻¹	20000	40000	60000	80000
T _{in}	450	585	640	710
T _{out}	345	470	540	620
CO, %	0	0	0	0
CO ₂ , %	7.4	6.4	6	6.2
H ₂ , %	0	0	0	0
O ₂ , %	1.48	1.79	1.9	1.92
N ₂ , %	74.35	77.77	78.2	79.9
CH ₄ , %	0	0	0.0012	0.0085

Испытанный катализатор позволяет обеспечить полную утилизацию анодных газов при нагрузках до 40000 ч⁻¹. При дальнейшем увеличении нагрузки степень утилизации водорода и СО остается 100 %, однако в продуктах окисления появляется метан в следовых количествах.

Предложенный катализатор глубокого окисления анодных газов с низким содержанием платины 0.06 вес. % Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl позволяет полностью утилизировать анодные газы в диапазоне нагрузок 20000 – 40000 ч⁻¹.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60057.

Литература

- [1] V. Subotić, A. Baldinelli, L. Barelli, R. Scharler, G. Pongratz, C. Hochenauer, et al. “Applicability of the SOFC technology for coupling with biomass-gasifier systems: Short- and long-term experimental study on SOFC performance and degradation behaviour”, *Applied Energy*, vol.256, (2019).
- [2] Dai H, Kou H, Tao Z, Liu K, Xue M, Zhang Q, et al. “Optimization of sintering temperature for SOFCs by a co-firing method”, *Ceramics International*, vol.46, 6987–6990, (2020).
- [3] I.S. Erilin, D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, V.E. Pukha, D.V. Yalovenko, N.V. Lyskov, M.N. Levin, S.I. Bredikhin “Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells”, *Materials Letters*, vol.266, 127439 (2020).

Гидролитическое разложение боргидрида магния и его координационных соединений как способ получения водорода.

М.В.Соловьев, О.В.Кравченко, М.В.Цветков

ИПХФ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., пр. академика Семенова, д.

Hydrolytic decomposition of magnesium borohydride and its coordination compounds as a way for producing hydrogen.

M.V.Solovev, O.V.Kravchenko, M.V.Tsvetkov

³*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Academica Semenova Ave., 1*

e-mail: smv@icp.ac.ru

Широкое применение водородных топливных элементов в портативных устройствах требует компактных источников с максимальным массовым содержанием водорода. Немаловажную роль играет и возможность управлять процессом в широком интервале скоростей выделения газа, а также прекращать и возобновлять процесс при необходимости. По этой причине исследование свойств $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, одного из самых ёмких по водороду боргидридов, представляется перспективными [1]. На настоящий момент в литературе не представлено данных о гидролизе боргидрида магния при небольших избытках воды.

Установлено, что при гидролизе борогидрида магния в качестве побочного продукта образуется диборан [2]. Однако, при добавлении в координационную сферу атома магния лигандов, содержащих эфирный кислород, количество диборана можно уменьшить. При использовании в качестве лиганда диглима (диметилловый эфир диэтиленгликоля) диборан вообще не образуется (рис. 1).

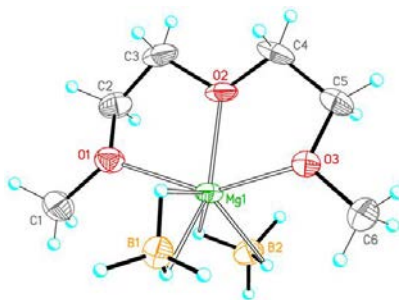


Рисунок 1. Комплекс борогидрида магния с диглимом

Гидролиз данного комплекса при комнатной температуре проходит достаточно быстро и со значительной степенью конверсии В-Н групп в водород, что отражено на рис. 2. Добавление суммарно 12 эквивалентов воды приводит к конверсии в 73.4%, при этом примерно 70% от всего выделившегося водорода образуется в течение первой минуты, а остальная часть образуется за последующие 6 минут. Все продукты реакции аморфные и установить их структуру не удалось.

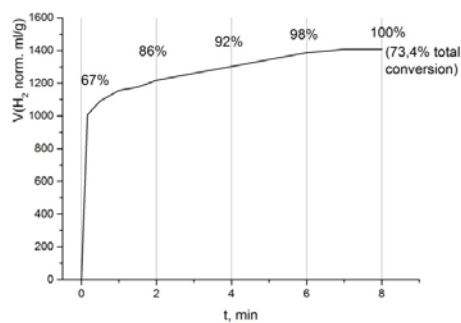


Рисунок 2. Зависимость скорости выделения водорода при гидролизе

Работа выполнена в соответствии с темкартой ОФМХИЭ 0089-2019-0007 с номером госрегистрации АААА-А19-119061890019-5 от 18.06.2019.

Литература

- [1] Zavorotynska, Olena, et al. "Recent progress in magnesium borohydride Mg (BH₄)₂: Fundamentals and applications for energy storage." *International Journal of Hydrogen Energy* 41, (32), 14387-14403 (2016).
- [2] Solovev, Mikhail V., et al. "Hydrolysis of Mg (BH₄)₂ and its coordination compounds as a way to obtain hydrogen." *Journal of Power Sources* 377, 93-102 (2018).

Исследование электрохимического кислородного насоса с твердым полимерным электролитом

**М.А.Соловьев^{1,2}, И.В.Пушкарева¹, А.С.Пушкарев¹, С.А.Григорьев¹, С.И. Бутрим^{1,2},
Д.А.Симкин¹, С.В.Островский¹, В.Н.Фатеев¹**

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

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Study of an electrochemical oxygen concentrator with a solid polymer electrolyte

**M.A.Solovyev^{1,2}, I.V.Pushkareva¹, A.S.Pushkarev¹, S.A.Grigoriev¹, S.I.Butrim^{1,2},
D.A.Simkin¹, S.V.Ostrovskii¹, V.N.Fateev¹**

¹NRC “Kurchatov Institute”, 123182, Moscow, pl. Akademika Kurchatova, 1

²National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

e-mail: solovyev_ma@outlook.com

В настоящее время важной задачей является эффективное производство газообразного кислорода, который используется во множестве отраслей: в металлургической промышленности при выплавке чугуна и стали; в смеси с водородом или ацетиленом для резки и варки металлов; а также используется для обеспечения жизнедеятельности человека на подводных лодках, космических кораблях, при работе водолазов и находит применение в качестве окислителя ракетного топлива. Кроме того, кислород высокой чистоты необходим в фармацевтической промышленности и медицине [1], в частности, при острой респираторной недостаточности [2], что является одним из осложнений при COVID-19 [3].

На данный момент кислород производится методами разделения компонентов воздуха (криогенные, мембранные и сорбционные технологии) и электролизом воды, который главным образом используется для получения водорода [4], т.к. энергозатраты для получения кислорода в данном процессе слишком велики (ок. 8 – 9 кВт ч/м³).

При доставке кислорода в медицинские учреждения, службы спасения и при использовании в некоторых отраслях промышленности, возникает потребность в компримированном кислороде высокой чистоты [5]. В настоящее время для компримирования кислорода применяют поршневые и мембранные компрессоры. Однако основной недостаток таких систем – это использование в механических компрессорах смазочных материалов, которые могут попадать в целевой продукт, что недопустимо для систем дыхания [6]. Так же для получения компримированного кислорода (до 6,5 МПа) используется мембранный способ, который не имеет широкого применения из-за ряда недостатков, связанных с быстрым снижением производительности, низкой устойчивости к парам органических соединений и радиации [4].

Электрохимический кислородный насос (КН) с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) является перспективным электрохимическим устройством для получения кислорода высокой чистоты, в том числе компримированного (до 25 МПа) [7]. Принцип действия заключается в том, что вода подается на анод, на котором под действием приложенного напряжения разлагается на кислород и протоны, которые, в свою очередь, переносятся через твердый полимерный электролит на катод, где поглощаются в реакции восстановления кислорода с образованием воды и выделения водорода не происходит. Одним из основных преимуществ такого вида систем является возможность использования в качестве реагента

воздух из окружающей среды, без предварительной подготовки [8]. К другим немаловажным достоинствам КН с ТПЭ можно отнести бесшумность работы, отсутствие в рабочей зоне веществ, загрязняющих конечный продукт, а также маневренность по нагрузке, что является ключевым фактором для перспективы использования данной системы вкупе с возобновляемыми источниками энергии. Традиционные способы концентрирования кислорода из воздуха, такие как короткоцикловая адсорбция, мембранная фильтрация и др. обеспечивают чистоту конечного кислорода ок. 99,3, 93 и 30-55 об.%, соответственно. КН с ТПЭ же, напротив, способен производить кислород с чистотой до 99,9 об.% и выше и, кроме того, такая система может использоваться автономно [4].

В представленном исследовании приведены результаты испытаний кислородного насоса с ТПЭ. Выводы по результатам исследований сделаны на основе сравнения вольт-амперных характеристик, представленных на рисунке 1. Рассмотрено влияние на работу КН с ТПЭ таких параметров как рабочая температура (рис. 1А), расход воздуха в катодной зоне (рис. 1Б) и содержание гидрофобизатора в составе катодного катализатора. Предложены и рассмотрены некоторые способы оптимизации режима работы КН с ТПЭ, направленные на улучшение свойств катодных катализаторов и поддержания водного баланса в мембранно-электродном блоке КН. Для такого насоса энергозатраты на получение кислорода составляют ок. 4 кВт·ч/м³ (н.у.), что делает его перспективным для ряда областей применения.

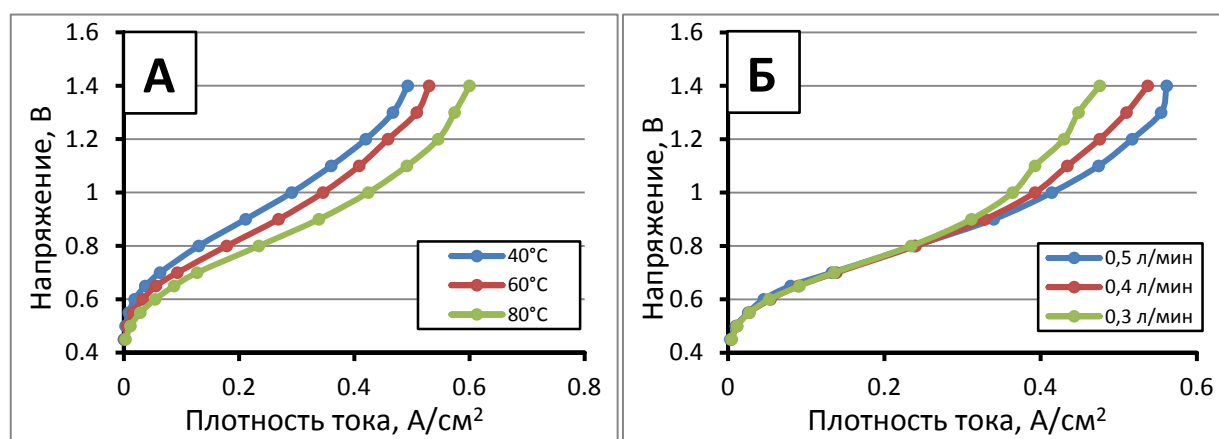


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики КН с ТПЭ при различных рабочих температурах (А) и при различных расходах воздуха в катодной зоне (Б)

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации № СП-1764.2019.1, а также при поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта № 19-58-26022.

Литература

1. ГОСТ 5583-78 (ИСО 2046-73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия.
2. The order of MH of the Russian Federation from 05.07.2016. No 458 "About the statement of the standard of medical care in acute respiratory failure". Russian (Приказ МЗ РФ от 05.07.2016 г. No 458 «Об утверждении стандарта оказания медицинской помощи при острой респираторной недостаточности»).
3. Lai C. C. et al. «Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2 (SARS-CoV-2) and corona virus disease-2019 (COVID-19): the epidemic and the challenges», *International journal of antimicrobial agents*, C.105924 (2020).

4. Мирошниченко Ю. В., Еникеева Р. А., Кассу Е. М. «Характеристика способов получения кислорода медицинского и перспективы их применения в военном здравоохранении», *Вестник Российской военно-медицинской академии*, №.2, С.157-163 (2016).
5. Р. А. Еникеева «Использование новых технологий получения кислорода медицинского и его применение в военно-медицинских организациях», *Известия Российской военно-медицинской академии*, 3, с.81-83 (2017).
6. Захаренко В. П., Захаренко А. В. «Производство чистых технических газов на установках разделения воздуха в поршневых компрессорах модернизированных ЗАО «БАРРЕНС» для работы без цилиндровой смазки», *Вестник Международной академии холода*, №.4 (2012).
7. Cipollini N. E., Roy R. J., Eldridge C. High-differential-pressure water electrolysis cell and method of operation: заяв. пат. 12727638 США. – 2011.
8. Kalinnikov A. A. et al. «Study of the Electrochemical Oxygen Pump Based on Solid Polymer Electrolyte», *Russian Journal of Applied Chemistry*, T.91, №.6, С.927-929 (2018).

Интерметаллиды (La,Ce)Ni₅ – материалы для водородного аккумулирования энергии

В.Б.Сон, С.А.Можжухин, П.А.Коник, Ю.Я.Шимкус

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

Intermetallides (La,Ce)Ni₅ – materials for hydrogen energy storage

V.B.Son, S.A.Mozhzhuhin, P.A.Konik, Yu.Ya.Shimkus

*Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, 142432, Chernogolovka,
Moscow region, Acad. Semenov av. 1*

e-mail: tarasov@icp.ac.ru

В последние годы активно разрабатываются энергетические системы, в которых в качестве энергоносителя выступает водород. Такие системы состоят из электростанции, электролизного генератора водорода и топливного элемента [1–3]. При этом хранение водорода является серьезной проблемой, одно из возможных решений которой заключается в использовании металлогидридного способа, основанного на обратимом гидрировании металлов, сплавов и интерметаллических соединений [3–5].

Одним из наиболее известных и широко применяемых для хранения и компримирования водорода интерметаллидов является LaNi₅ [4–7], образующий гидрид состава LaNi₅H_{6.8} с давлением водорода при разложении 2 атм при 298 К. При низких температурах давление становится ниже 1 атм, что не подходит для питания топливных элементов, работающих при давлении водорода выше 1 атм.

Цель работы – исследование водородсорбционных свойств интерметаллических соединений La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0; 0.1; 0.2; 0.25; 0.5) для последующего подбора наиболее оптимальных составов в качестве сорбентов водорода для создаваемой системы водородного аккумулирования энергии, состоящей из коммерческих солнечных панелей (Seraphim Blade SRP-280-BPB), электролизера (LNI Swissgas HG Pro 1500) и топливного элемента (Ballard FCGen 1020ACS), и разрабатываемой компактной и безопасной металлогидридной системы хранения водорода.

Результаты элементного анализа выплавленных интерметаллидов показали, что составы в пределах ошибки измерений совпадают с теоретически рассчитанными. Согласно данным рентгенофазового анализа отожженные сплавы являются однофазными и относятся к структурному типу CaCu₅. Замещение La на Ce заметно уменьшает объем элементарной ячейки (рис. 1а), что обусловлено меньшим атомным радиусом церия.

Для систем La_{1-x}Ce_xNi₅ (x = 0; 0.25; 0.5) – H₂ построены изотермы сорбции и десорбции водорода при температурах 303–363 К. Установлено, что содержание водорода в гидридных фазах одинаково и составляет 1.4–1.5 мас. %, но при увеличении содержания церия в сплавах повышается давление дегидрирования (табл. 1). Последнее связано с уменьшением объема элементарной ячейки при росте содержания Ce (рис. 2).

Для выбора оптимального состава водородсорбирующего интерметаллида для разрабатываемой системы водородного аккумулирования энергии проведен анализ зависимости значений равновесных давлений водорода от содержания церия в сплавах (рис. 1б). Учитывая, что максимальное давление выходящего из электролизера HG PRO 1500 водорода составляет 13 атм, а минимальное давление входящего в топливный элемент Ballard FCGen 1020ACS – 1.2 атм, для создания аккумуляторов водорода выбраны сплавы с содержанием церия 10–20 мас. % (табл. 1).

Выплавлено по 50 кг интерметаллидов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ и проведена их аттестация. Установлено, что содержание водорода в гидридах при температуре 298 К составляет 1.47 ± 0.12 мас. % для $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ и 1.39 ± 0.09 мас. % для $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$, изотермы имеют одно плато с равновесными давлениями дегидрирования 2.2 и 2.4 атм при 298 К для систем $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{--H}_2$ и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{--H}_2$, соответственно (рис. 2).

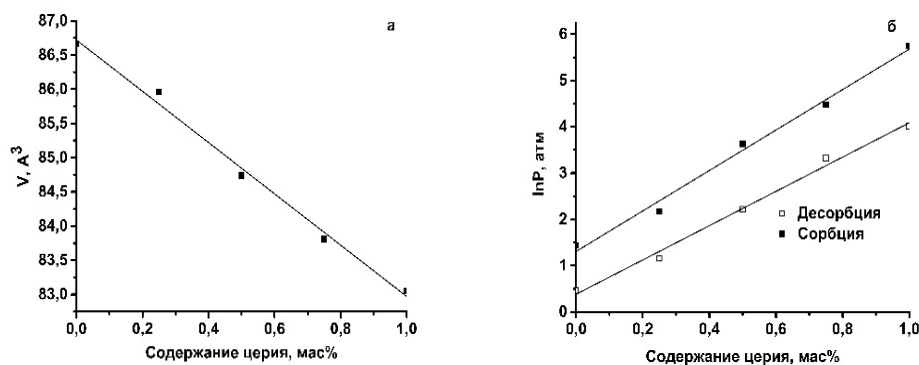


Рисунок 1. Зависимости объема элементарной ячейки интерметаллида (а) и давлений сорбции и десорбции водорода (б) от содержания церия в $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ [5–7])

Таблица 1

Равновесные давления водорода при дегидрировании и изменения энтальпии и энтропии в системах интерметаллид–водород

Система	P_{H_2} , атм	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$\text{LaNi}_5\text{--H}_2$	1.8	31.7 ± 1.2	114 ± 1
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	2.2	31.4 ± 0.5	112 ± 1
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	2.4	30.2 ± 0.5	112 ± 1
$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	3.2	29.8 ± 0.3	112 ± 2
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5\text{--H}_2$	13	27.3 ± 0.3	111 ± 1

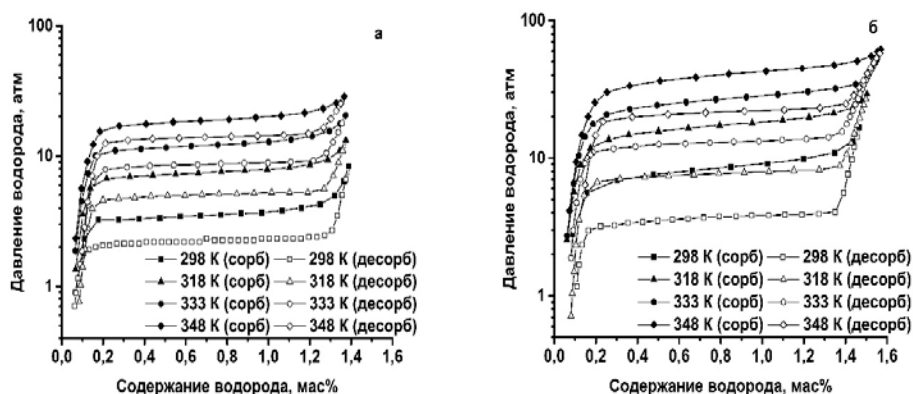


Рисунок 2. Изотермы сорбции–десорбции в системах $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{--H}_2$ (а) и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{--H}_2$ (б)

Построены зависимости давления от температуры для систем $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{--H}_2$ и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{--H}_2$ и по уравнению Вант-Гоффа рассчитаны величины изменения энтальпии и

энтропии при дегидрировании (табл. 1). Определены параметры элементарных ячеек синтезированных гидридов $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5\text{H}_{6.4}$ ($a = 5.416 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 4.284 \pm 0.003 \text{ \AA}$) и $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5\text{H}_{6.0}$ ($a = 5.394 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 4.245 \pm 0.004 \text{ \AA}$) и установлено, что в случае интерметаллида $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Ni}_5$ объем ячейки при гидрировании увеличивается на 23.5%, а для $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_5$ – на 27.3%.

С использованием исследованных сплавов изготовлены 4 типа металлгидридных аккумуляторов водорода на основе композиционных баллонов объемом 1, 2, 5 и 7 л. Конструкционные особенности аккумуляторов приведены на рис. 3, а характеристики – в табл. 2. Установлено, что разработанные аккумуляторы могут поглощать водород («заряжаться») при температуре окружающей среды непосредственно от электролизера с выходным давлением 13 атм и способны обеспечить питанием топливный элемент, работающий под давлением 1.2 атм.

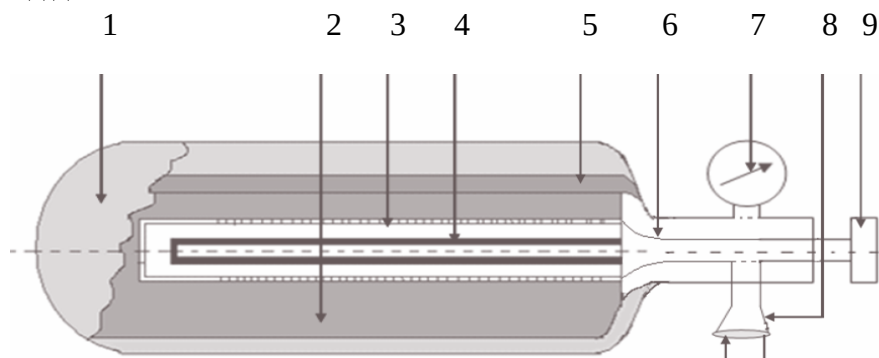


Рисунок 3. Принципиальная схема металлгидридного аккумулятора водорода: 1 – корпус, 2 – порошок металлгидрида, 3 – перфорированная медная трубка, 4 – керамический фильтр, 5 – композитная оболочка баллона, 6 – горловина, 7 – манометр, 8 – входной штуцер, 9 – вентиль

Таблица 2

Технико-эксплуатационные характеристики разработанных металлгидридных аккумуляторов водорода

Объем баллона, л			
1	2	5	7
Диаметр баллона, см			
9.5	9.5	15	15
Высота баллона, см			
23	39.5	42.5	53
Масса аккумулятора, кг			
4.7	8.5	21.5	27.9
Количество хранимого водорода, м ³			
0.47	0.95	2.4	3.3
Продолжительность «заправки» при 293 К и 13 атм, ч			
2	3	4	5
Продолжительность «разрядки» при 293 К и 1.3 атм, ч			
4	5	7	10

Работа проведена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 05.574.21.0209, уникальный идентификатор RFMEFI57418X0209).

Литература

- [1] N.A.A. Rusman, M. Dahari, “A Review on the Current Progress of Metal Hydrides Material for Solid-State Hydrogen Storage Applications”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.41, pp.12108-12126 (2016).
- [2] S. Tiago, L. Felipe, E.S.M. Mario, C.M.S. Julio, “Production, Storage, Fuel Stations of Hydrogen and Its Utilization in Automotive Applications – A Review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.42, pp.24597-24611 (2017).
- [3] B.P. Tarasov, P.V. Fursikov, A.A. Volodin, M.S. Bocharnikov, Yu.Ya. Shimkus, A.M. Kashin, V.A. Yartys, S. Chidziva, S. Pasupathi, M.V. Lototskyy, “Metal Hydride Hydrogen Storage and Compression Systems for Energy Storage Technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy*, in press (2020).
- [4] Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь, “Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода”, *Рос. хим. журн.*, т.1, сс.34-48 (2006).
- [5] B.P. Tarasov, “Metal-Hydride Accumulators and Generators of Hydrogen for Feeding Fuel Cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.36, pp.1196-1199 (2011).
- [6] B.P. Tarasov, M.S. Bocharnikov, Yu.B. Yanenko, P.V. Fursikov, K.B. Minko, M.V. Lototskyy, “Metal Hydride Hydrogen Compressors for Energy Storage Systems: Layout Features and Results of Long-Term Tests”, *J. Phys. Energy*, vol.2(2), pp.1-10 (2020).
- [7] B.P. Tarasov, M.S. Bocharnikov, Y.B. Yanenko, P.V. Fursikov, M.V. Lototskyy, “Cycling Stability of RNi_5 ($R = La, La+Ce$) Hydrides during the Operation of Metal Hydride Hydrogen Compressor”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol.43, pp.4415-4427 (2018).

Initial and modify membranes and MEAs based on them study under subzero temperature operation

D.D.Spasov^{1,2}, N.A.Ivanova¹, R.M.Mensharapov^{1,3}, E.A.Seregina¹ and S.V.Ostrovskii¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, Russia

²National Research University “Moscow Power Engineering Institute”, Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology (GU), 1 “A” Kerchenskaya st., Moscow 117303, Russia.

e-mail: wenotsow@gmail.com

The main fuel cell operating problem at low temperatures is to preserve the initial structure of use materials during start/stop cycling. In this case, the stop and storage of fuel cells at subzero temperatures leads to the solid ice phase formation in the membrane and catalytic layers structure, which significantly degrades the properties of materials and causes gradual destruction. This process can be leveled in the case of membranes pre-drying and water removal from its volume. However, in this case, it is necessary to consider a “dry” fuel cell start difficulty and the duration FC-start to the operating characteristics [1,2].

The main MEAs operation problem at subzero temperatures is the water crystalline phase formation in the membrane volume and in other FCs components. Water crystallization leads to mechanical destruction of the membrane: cracks and other point defects, structural changes, and destruction in the catalytic and gas diffusion layers.

Silicon dioxide, which is a natural sorbent of water, is often used as a modifier to stabilize the membrane water balance. In this case, the additional water sorption is ensured, as well as its distribution between active centers, which prevents membranes and MEAs components destruction under the low temperatures.

After the modification, there is an increase in moisture content, as well as a significant increase in the conductivity of hybrid membranes, especially at low relative humidity. In addition, silicon dioxide-modified membranes show greater strength compared to initial Nafion 212 membranes [3,4,5].

Sample preparation. Modification was carried out as follows:

1. membranes pre-treatment included uniform drying under an infrared lamp at 50-70 °C and subsequent weighing.
2. the modification solution of the required concentration silicon dioxide in alcohol formation.
3. surface membranes modification was made by spraying modification-ink with an airbrush to create an even surface layer.

Membrane modification was carried out both by single-sided and two-sided application. Samples were obtained with silica content in the range from 1 to 10 wt.%.

Freeze-thaw cycling model. We studied the effect of temperature cycles like from the room (about 20 °C) to subzero (-35 or -80 °C) temperature on the membrane physicochemical characteristics and MEAs operation. Membranes were exposed to low temperatures by cycling from -35 (-80) to 20 °C.

Structural studies. 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 for SEM-images were performed.

Physicochemical studies. The membranes capacity (W, wt.%) was calculated by weight method using equation (equation (1)) as:

$$W = \frac{G - G_1}{G} \times 100 \quad (1)$$

Where G is the membrane sample weight before drying, g; G_1 is the membrane sample weight after drying, g. The drying carried out in a vacuum oven Binder (Germany) at 90 °C until no mass changes of the membrane sample after drying was found.

The membrane volume resistivity measurements were carried out in a four-electrode cell. Galvanostatic mode of a potentiostat Solartron 1280 (Solartron Analytical, USA) was used. The current values were set in the range of 0.3-0.7 mA. The voltage values were measured. The volume resistivity (R, Ohm·cm) was calculated by equation (equation (2)) as:

$$R = \frac{E \cdot h \cdot \delta}{I \cdot L} \quad (2)$$

Where I is the current, A; h is the membrane width, cm; δ is the membrane thickness, cm; E is the potential, V; L is the distance between internal electrodes, cm.

MEAs preparation and investigation.

The membranes were also tested as a part of MEAs consist of Pt40/C10 (with 10 wt.% of Teflon) with a loading of 1.05 mg/cm² (anode and cathode) and carbon paper Sigracet 39BC as the gas diffusion layers (GDL). The measurements of I-U curves were performed in the potentiodynamic mode and the potential range from 0.9 to 0.1 V (sweep rate 10 mV/s). The operating temperature of the laboratory fuel cell (1cm²) was 35-50 °C. Two I- U curves of every cell were taken: oxygen-hydrogen and hydrogen-air as operating gases.

MEAs was also testing during freeze-thaw cycling from 20-25 to -35 (-40) °C. The I-U and CVs curves were registered after 0th, 1st, 2nd, 15th, 40th and 60th cycle. CVs curves were used to calculate EASA values and its lost during freeze-thaw cycling.

Results and discussion.

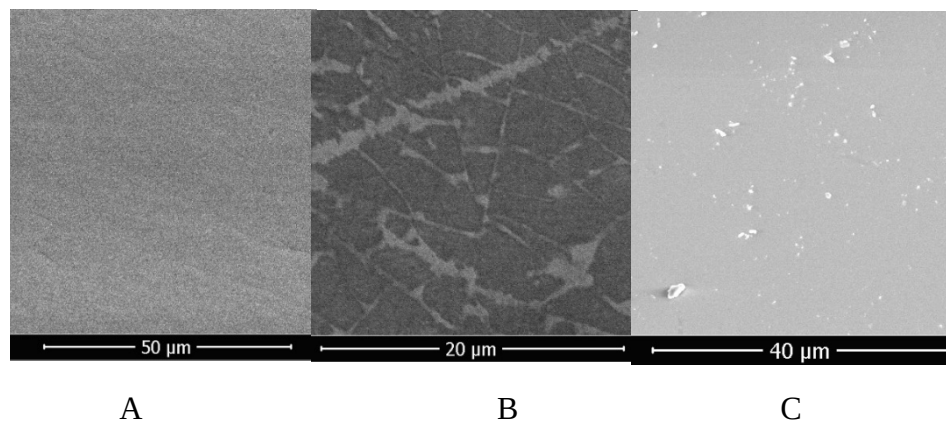


Fig. 1. SEM-image of the Nafion 212 membrane initial-dry (A), initial water-swollen (B) and water-swollen with silicon dioxide modification-layer (C)

In the initial swollen membrane, the structure of large crystallites with pores filled with liquid water (Fig. 1A) is clearly visible, in contrast to dry (Fig. 1B), where such a structure is not observed. These effects can be eliminated by introducing surface water sorbents (Fig. 1C).

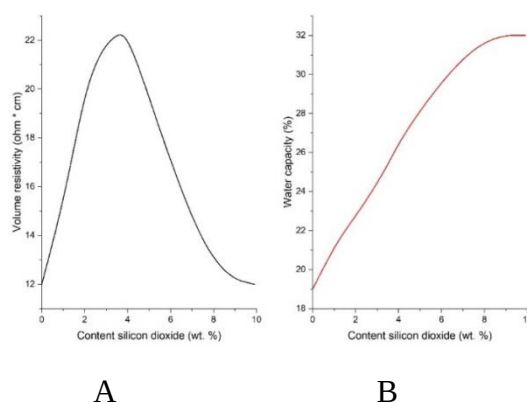


Fig. 2. The volume resistivity (A) and capacity (B) vs SiO₂-content in the membrane

The standard Nafion 212 membrane has a resistance of 12 Ohm·cm (see fig. 2, A). When the modifier content is increased up to 3.6 wt.%, the resistance increases up to 22.5 Ohm·cm. The subsequent increase in the modifier amount caused the resistance decreases to the value of the standard membrane. The water capacity of the membranes increased with modifier content up to 32 % (7.6 wt.% SiO₂) after that the function reached a plateau (see fig. 2, B).

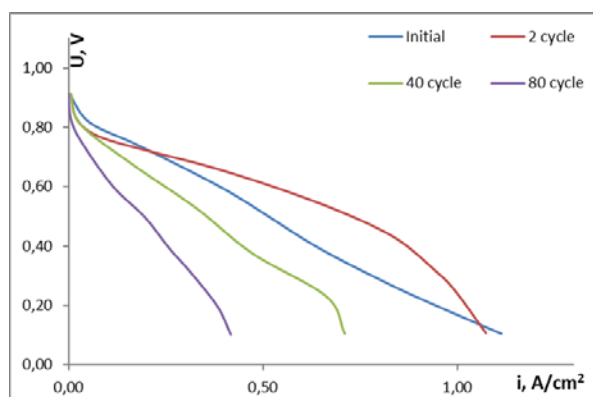


Fig. 3. I-U curves for different MEAs (hydrogen-air, atmospheric pressure): initial and after the second, 40th and 80th freeze-thaw cycle

The first freeze/thaw led to a short-lived increase in the I-V characteristic by 10-15% (see fig.) due to some increase of the membrane volume. Subsequent freeze-thaw (range from +25 to -40 °C) cycling showed a significant decrease in MEAs performance: 25% loss after the 40th cycle and 55% loss after the 80th cycle in comparison with an initial value. This caused by catalytic layers degradation and separation from the membrane due to ice-phase formation under subzero temperature. This effect can be decreased by better water management in the membrane using a special water-sorption surface layer with SiO₂-modification.

This work showed that the membrane modification increased the moisture capacity, which positively affected the operation fuel cell at the low-humidity condition. The water distribution over additional sorption centers prevented its liquid phase accumulation in the membrane pores and protected MEA from the destruction under the subzero temperatures storage. However, the loss in proton-conductivity of the membrane caused FC performance to fall down.

This study was supported by National Research Centre “Kurchatov Institute” (directive No 1808 from 14.08.2019, subprogram 6) and RFBR according to the research project №18-29-23030.

Литература

- [1] Ying, Y. P., Siti Kartom Kamarudin, and M. S. Masdar. "Silica-related membranes in fuel cell applications: An overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43.33 16068-16084 (2018).
- [2] Li, Jing, et al. "Effect of nano-size of functionalized silica on overall performance of swelling-filling modified Nafion membrane for direct methanol fuel cell application", *Applied Energy*, 213, 408-414 (2018).
- [3] Yoon, Sujin, et al. "Synthesis of Sulfonation Poly (N-propylsulfonicacid isatin biphenylene) for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Containing SiO₂ Nanocomposite Membrane", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19.3, 1562-1566 (2019).
- [4] Bagheri, Ahmad, et al. "The effect of adding sulfonated SiO₂ nanoparticles and polymer blending on properties and performance of sulfonated poly ether sulfone membrane: Fabrication and optimization", *Electrochimica Acta*, 295, 875-890 (2019).
- [5] Son, Byungrak, et al. "Study of morphological characteristics on hydrophilicity-enhanced SiO₂/Nafion composite membranes by using multimode atomic force microscopy", *International Journal of Energy Research*, 43.9, 4157-4169 (2019).

Ni-catalysts sputtered by magnetron for the microporous electrode layer synthesis for PEMFC

V.V.Tishkin¹, E.S.Kudinova¹, D.D.Spasov^{1,2}, E.A.Vorobyeva^{1,3}, A.A.Shemukhin³ and O.K.Alexeeva¹

¹ NRC «Kurchatov Institute», 123098, Moscow, Akademikan Kurchatova sq, 1, Russia

²National Research University “Moscow Power Engineering Institute”,
111250, Moscow, Krasnokazarmennaya, 14

³Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, 119991,
Moscow, Leninskie gory, 1(2), GSP-1

e-mail: tishkin_VV@nrcki.ru

Carbon nanotubes (CNTs) are promising materials for many devices. Arrays of vertically aligned carbon nanotube (VACNT) in the form of a film on substrates of various structures and shapes are of particular interest. They are used as functional elements of transistors, sensors, electrochemical current sources with PEMFC. In the latter case, CNTs are effective carriers of electrocatalysts and directly catalysts upon modification by nitrogen, sulfur, and other heteroatoms.

To grow nanotubes on a substrate, a catalyst must first be applied. Most often, metals such as Fe, Co, and Ni act as catalysts. For their application, methods of thermal evaporation of metals, magnetron sputtering, electron beam evaporation, as well as chemical methods are used. We have chosen the method of magnetron sputtering (MS), which has several advantages [1]. The main difficulty in sputtering of nickel targets is the magnetic moment of the metal. The problem of magnetism was solved by selecting the sputtering mode and target thickness, which will be discussed below.

The method of magnetron sputtering for the deposition of CNT growth catalysts has been used in a number of studies [2-5]. Thus, in [2], an iron catalyst was deposited by the MS method on a layer of porous silicon. Then, by catalytic hydrocarbon pyrolysis (CVD), arrays of oriented multi-walled carbon nanotubes up to 7 mm in length were grown on a support. Studies of nanotube layers have shown that the length of CNTs depends not only on the type of substrate, but also on the thickness of the intermediate layer and the catalyst.

The purpose of our work is to select and optimize the magnetron sputtering of nickel for applying it as an effective catalyst for the growth of nanotubes. For a more detailed presentation of this topic, refer to the works devoted to the nickel catalyst for the growth of CNTs.

On Ni catalysts, CNTs were successfully synthesized in various ways [6–9]. The plasma enhanced CVD (PECVD) process was used to obtain an array of multiwalled CNTs [6]. A Ni catalyst (10 nm) was deposited by pulsed magnetron sputtering onto an oxidized Al sublayer.

In addition to the spraying mode, a prerequisite for the successful deposition of the catalyst is pre-treatment of the substrate. In our works, we preheat the carrier in a vacuum (about 120 °C, 10⁻⁸ mm Hg). In [7], the authors emphasize the importance of heat treatment of the catalyst immediately before the synthesis of CNTs. In some studies, the authors combine chemical treatment with heat treatment. For example, in [8], a silicon carrier was immersed in a 2.5% HF solution before CNT synthesis. In our case a carrier was GDL.

To apply the magnetron sputtering method, one should select the mode, working gas pressure, substrate temperature, and control the thickness. The deposition of nickel nanoparticles brings with it a number of difficulties when using the MS method. This is successfully solved by using direct current sputtering when applying a pulsed bias voltage to the substrate.

In the framework of our work, nickel nanoparticles were deposited by magnetron sputtering onto 3 carrier samples: ELAT carbon cloth (ELAT Hydrophilic Plain Cloth 75x16 mm hydrophilic

strip and ELAT LT1400 82x15 mm hydrophobic strip coated with microporous layer) and a hydrophilic carbon cloth manufactured in Russia, St. Petersburg, designation "C". For a stable discharge of gas plasma, a nickel target 2 mm thick was used. After sputtering, CNTs were grown by CVD. The main parameters of the Ni sputtering process are given in table 1.

Table 1

The main parameters of magnetron sputtering of nickel

Carrier	ELAT Hydrophilic Plain Cloth	ELAT LT1400	«C»
Type of sputtering process	DC (direct current) sputtering	DC sputtering with pulsed bias voltage to the substrate	DC sputtering with pulsed bias voltage to the substrate
Processing time, min	5	5	5
P_{Ar} , mm. Hg	$7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
U_{MAG} , V	-420	-430	-450
I_{MAG} , A	0,2	0,2	0,2
U_{BIAS} , V	-	-400	-400
I_{BIAS} , A	-	<0,01	0,01
f, kHz	-	100	100
τ , μ s	-	3	3

For the growth of nanotubes, parts of samples with the assumed maximum nickel deposition density (center of the strip) were used. To determine the sizes of nanotubes on all three samples, we used the SEM method, a Helios 434 device.

The nanotubes were synthesized on sample «C» (Fig. 1). The diameter of the nanotubes was about 80-90 nm. On the ELAT LT1400 sample, the nanotube diameter reached 40-60 nm (Fig. 2), however, the microporous layer with grown nanotubes was characterized by a low degree of adhesion to the gas diffusion layer.

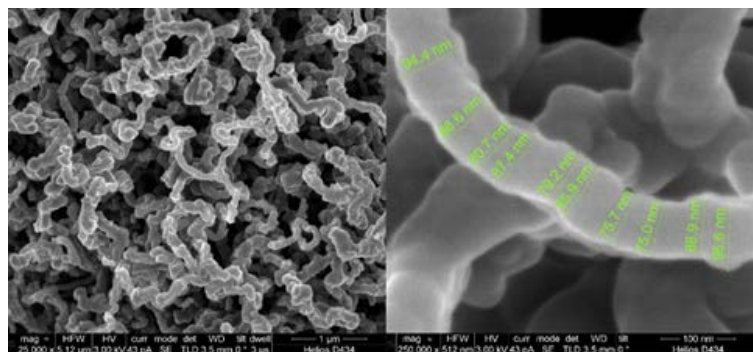


Fig.1. SEM-images of a nanotubes array general view (scale bar 1 μ) and the diameter of a nanotube (scale bar 100 nm). Sample - hydrophilic carbon cloth manufactured in Russia, St. Petersburg, designation «C»

During the synthesis, no tube growth was observed on the ELAT Hydrophilic Plain Cloth sample (Fig. 3); an amorphous carbon layer with fragments of thick-walled defective tubes with a thickness of more than 150 nm was formed on the cloth.

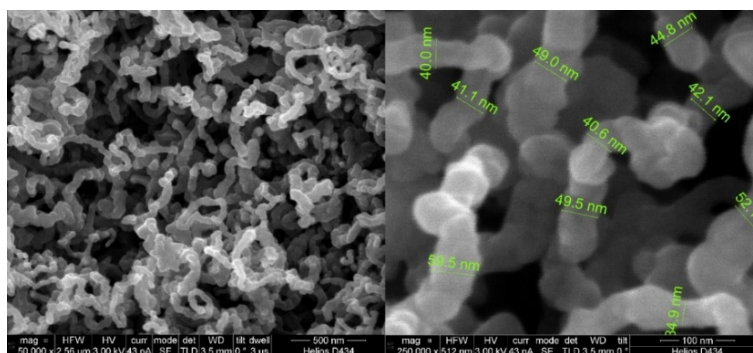


Fig.2. SEM-images of a nanotubes array general view (scale bar 1 μ) and the diameter of a nanotube (scale bar 100 nm). Sample - hydrophobic carbon cloth coated with a microporous ELAT LT1400 layer

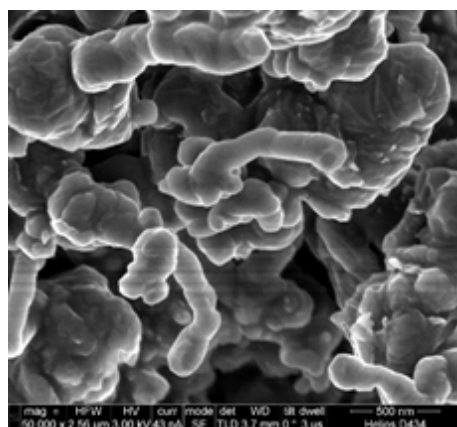


Fig.3. SEM-image of the ELAT Hydrophilic Cloth after CNT-synthesis (scale bar 500 nm)

To obtain and analyze dense arrays, further studies will be carried out (using EM, Raman spectroscopy, etc.) and a coordinated selection of catalyst parameters and conditions for the synthesis of CNTs. On successfully synthesized CNTs platinum will be applied in various ways.

This study was supported by Russian Foundation for Basic Research according to the research project No 20-08-00927.

References

- [1] O.K. Alexeeva, V.N. Fateev «Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis», *IJHE*, vol.41, 3373-86 (2016).
- [2] P. Salunke, S. Yarmolenko, S. Neralla et al. «Substrate preparation by magnetron sputtering and CVD growth of carbon nanotube arrays», *Proc.of the 14th Int. Mech. Eng. Congress IMECE*, Seattle (2006).
- [3] A.J. Hart, A.H. Slocum, L. Royer «Growth of conformal single-walled carbon nanotube films from Mo/Fe/Al₂O₃ deposited by electron beam evaporation», *Carbon*, vol.44, 348-359 (2006).
- [4] Z. Tang, C.K. Poh, Z. Tian et al. «In situ grown carbon nanotubes on carbon paper as integrated gas diffusion and catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells», *Electr. Acta*, vol.56, 4327–4334 (2011).
- [5] J. Sengupta, C. Jacob «The effect of Fe and Ni catalysts on the growth of multiwalled carbon nanotubes using chemical vapor deposition», *J. of Nanop. Res.*, vol.12. N2, pp.457-465 (2010).
- [6] M. Baro, A.A. Hussain, A.R. Pal. «Enhanced light sensing performance of a hybrid device developed using as-grown vertically aligned multiwalled carbon nanotubes on TCO substrate», *RSC Advances*, vol.87, 46970-46975 (2014).
- [7] S.A. Moshkalyov, A.L.D. Moreau, H.R. Guttierrez, M.A. Cotta, J.W. Swart «Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst», *Mater. Sci. & Eng.*, vol.112, 147–153 (2004).
- [8] K.-Y. Lee, S.ichi Honda, T. Ikuno, K. et al. «Method for aligned bamboolike carbon nanotube growth using RF magnetron sputtering», *Japan. J. of Appl. Phys.*, vol.42, 713-15 (2003).
- [9] A Caillard, C Charles, R Boswell, P Brault «Integrated plasma synthesis of efficient catalytic nanostructures for fuel cell electrodes», *Nanotechnology*, vol.18, pp.305603 (2007).

Антикоррозионное полимерное покрытие на основе растительных материалов для биполярных пластин топливных элементов

Н.А.Фаддеев, В.А.Клушин, Н.В.Смирнова

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, г. Новочеркасск, Ростовская обл., ул. Просвещения 132*

Anti-corrosion polymer coating for fuel cells bipolar plates based on plant materials

N.A.Faddeev, V.A.Klushin, N.V.Smirnova

*Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),
346428, Novocherkassk, Rostov Region, Prosveshcheniya, 132*

e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

Биполярная пластина (БП) один из наиболее важных компонентов в твердополимерном топливном элементе (ТПТЭ). БП отвечает за транспортные потоки в ТПТЭ, поэтому для практического применения БП должна обладать низким межфазным контактным сопротивлением (ICR) и высокой коррозионной стойкостью [1], что может быть достигнуто с помощью специальных покрытий. Для металлических БП предлагается использовать проводящие полимерные покрытия. 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) может стать надежным источником таких соединений. 5-ГМФ рассматривается как ключевой реагент для производства важных веществ, в том числе полимеров [2]. В качестве сырья для производства 5-ГМФ могут быть использованы различные углеводы растительного происхождения [3]. В процессе производства 5-ГМФ побочными продуктами являются твердые гумины и жидкие смолы, которые состоят из сложных олигомеров и полимеров. В данной работе была рассмотрена возможность использования побочных продуктов синтеза 5-ГМФ (жидких смол) для приготовления антикоррозионных покрытий титановых БП.

Антикоррозионные испытания проводились в соответствии с требованиями стандарта Министерства энергетики США (DOE) [4]. Ток коррозии образца с покрытием в моделируемой катодной и анодной средах ТПТЭ был близок к $0,083 \text{ мкА/см}^2$ и $0,32 \text{ мкА/см}^2$, соответственно, что удовлетворяет целевые показатели DOE 2020. ICR образца Ti с покрытием при усилии 150 Н·см^2 было ниже на 40 % по сравнению с образцом без покрытия. Пластины Ti, покрытые побочными продуктами синтеза 5-ГМФ, показали большой потенциал применения в качестве биполярных пластин для ТПТЭ.

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2019-1850, уникальный идентификационный номер договора RFMEFI60419X0248).

Литература

- [1] Xu, Yifan, et al. "Analysis of the flow distribution for thin stamped bipolar plates with tapered channel shape." *International journal of hydrogen energy* 41.9 (2016): 5084-5095.
- [2] Mukherjee, Agneev, Marie-Josée Dumont, and Vijaya Raghavan. "Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities." *Biomass and Bioenergy* 72, 143-183, (2015).
- [3] Rout, Prasant Kumar, et al. "Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock." *Chemical Engineering Science* 142, 318-346 (2016).
- [4] DOE U. S. Fuel Cell Technologies Program: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan-Planned Program Activities for 2011-2020 (2017).

Модель восстановления керметного Ni:8YSZ анода ТОТЭ в атмосфере $H_2:N_2:H_2O$

А.У.Шарафутдинов^{1,2}, И.Н.Бурмистров^{1,2}, Г.М.Кораблёва¹, А.А.Гамова², Д.А.Агарков^{1,2},
С.И.Бредихин^{1,2}

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

²МФТИ, 141701, Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д.9

Model of Ni:8YSZ cermet SOFC anode reduction in the $H_2:N_2:H_2O$ atmosphere

A.U.Sharafutdinov^{1,2}, I.N.Burmistrov^{1,2}, G.M.Korableva¹, A.A.Gamova², D.A.Agarkov^{1,2},
S.I.Bredikhin^{1,2}

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

²Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Moscow region, Institutskiy lane, 9

e-mail: shazat@issp.ac.ru

В данной работе предложена феноменологическая модель процесса восстановления керметного Ni:8YSZ (92 мол.% ZrO_2 + 8 мол.% Y_2O_3) анода ТОТЭ в атмосфере $H_2:N_2:H_2O$ в режиме открытой цепи. Согласно феноменологической модели напряжение открытой цепи (НОЦ) на ТОТЭ в процессе восстановления ячейки, в основном определяется конкуренцией анодной реакции на трехфазной границе Ni:8YSZ:газ и процесса переноса кислорода через границу NiO:8YSZ. При этом на границе NiO:8YSZ формируется слой Ni, который играет двойную роль: сначала формирование Ni ускоряет разложение NiO (так называемый период нуклеации), на более поздних этапах слой Ni растет и подавляет транспорт через границу NiO:8YSZ [1].

Модель разработана на основе анализа серии измерений временной эволюции НОЦ и спектра комбинационного рассеяния света (КРС), полученного “in-situ” из области внутреннего интерфейса анод | электролит в процессе восстановления анодного электрода ТОТЭ [2]. Измерения проводились при температурах 600-800 °С, газ-восстановитель содержит равные мольные доли H_2 и N_2 , а также 3-5 % H_2O .

Из литературы [3,4] известно, что в таких условиях фронт восстановления движется практически с постоянной скоростью, оставляя за собой некоторое количество недовосстановленного NiO. Чем ниже температура, тем это количество больше.

In-situ КР-спектроскопия позволяет по интенсивности спектра оксида никеля точно определить момент начала нуклеации Ni на внутренней границе анод | электролит (см. рисунок 1). На кривой НОЦ (рисунок 1) можно выделить следующие этапы процесса:

1. Удаление остаточного кислорода из объема анода (из пор и с границ фаз).
2. Первый максимум соответствует началу нуклеации Ni на границе NiO:8YSZ в объеме невосстановленного анода.
3. Первое плато соответствует напряжению, при котором фронт нуклеации Ni и фронт восстановления движутся с одинаковыми скоростями.
4. Второе плато соответствует восстановлению остаточного NiO, после достижения фронтом восстановления границы анод | электролит.
5. На последнем этапе ток представляет собой сумму двух затухающих экспонент, отражающих подавление транспорта кислорода из-за увеличения слоя Ni на границе Ni:8YSZ.

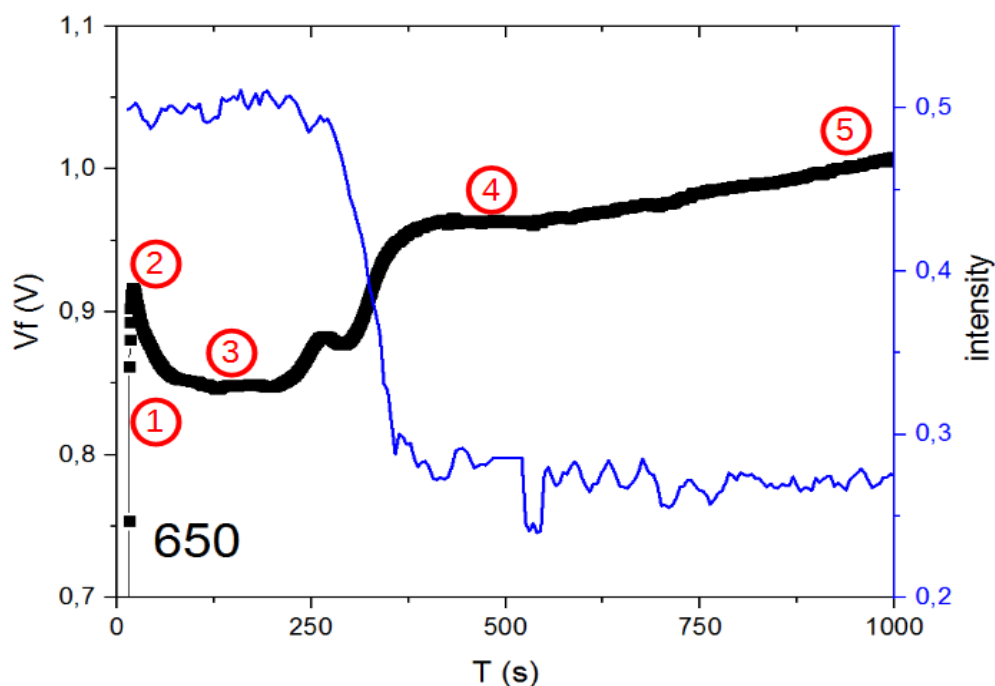


Рисунок 1. Напряжение открытой цепи (в вольтах, черная кривая) и относительная интенсивность пика 1100 см^{-1} в спектре КРС (синяя кривая), отвечающего рассеянию на фонах 2 порядка продольной колебательной моды в NiO. Нумерация соответствует этапам процесса восстановления (см. текст). Температура 650 °C , состав восстановительного газа $47,5\% \text{ H}_2 : 47,5\% \text{ N}_2 : 5\% \text{ H}_2\text{O}$

При измерении ВАХ ТОТЭ обычно доминирует перенапряжение активации катодной реакции по сравнению с анодной. При восстановлении анода в режиме открытой цепи катод не задействован, поэтому измерение НОЦ в процессе восстановления позволяет извлекать рабочие характеристики ТОТЭ, связанные именно с анодом. Согласно модели на этапах 4 и 5 НОЦ определяется перенапряжением активации анодной реакции. Это позволяет извлекать параметры этого вида потерь независимо от потерь на катоде, расширяя тем самым набор исследовательских возможностей электрохимической диагностики ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение №05.608.21.0279 (номер соглашения в электронном бюджете 075-15-2019-1714, уникальный идентификатор RFMEFI60819X0279) о предоставлении гранта в форме субсидии.

Литература

- [1] Q. Hu, T. Jacobsen, K.V. Hansen, M. Mogensen, “Electrochemical reduction of NiO in a composite electrode”, *Solid State Ionics*, vol.234, N1, pp.1-10 (2013).
- [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 ceria-containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte”, *Solid State Ionics*, vol.319C, pp.125-129 (2018).
- [3] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, “Redox stability of SOFC: Thermal analysis of Ni–YSZ composites”, *Solid State Ionics*, vol.180, pp.1100-1112 (2009).
- [4] T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes, “Investigation of Nickel Product Structures Developed during the Gaseous Reduction of Solid Nickel Oxide”, *Metall. Mater. Trans. B*, vol.40, pp.462-473 (2009).

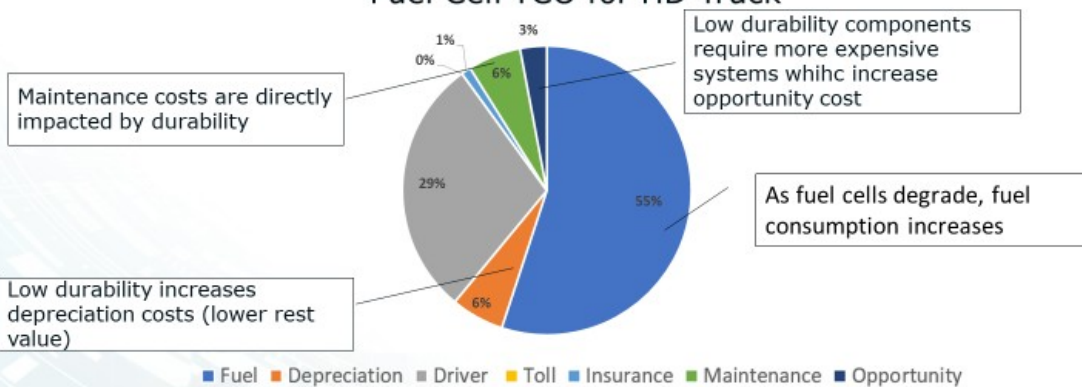
Материалы AVL List GmbH к Конференции «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» 2020 г.

Ю.Рехбергер, Гришин А.Ю., Скрипник А.А., Бровченко Д.А.

Confidential

Вопросы долговечности элементов силовой установки с топливными элементами

Fuel Cell TCO for HD Truck



- Maintenance and durability costs can represent up to 6% of the TCO
- As fuel cells degrade, fuel consumption increases → also impact on durability

Confidential

| 03 сентября 2020 | 2

Определение долговечности



	Passenger Car	HD Truck	Bus
Permanent Power Loss	10% Power reduction after 6,000 hrs (no refurbishment necessary) Status: 15%, 10% possible with more expensive stack	No Power reduction after 1,5 Million km Estimate: possible with more expensive stack	10% Power degradation after 800 thousand km (25.000 hrs) Status: 28,000 hrs (Ballard stack)
Mechanical Integrity	15 years before refurbishment of stack (MEA change due to membrane leakage) Status: 15+ years	Typical trucks are refurbished after 10 years Estimate: likely ok.	Typical city buses run for 12 years Status: 15+ years (with maintenance)
Fluid containment	20 years before stack replacement (Sealing Failure) Status: 20 years	Typical trucks are refurbished after 10 years Estimate: likely ok	Typical city buses run for 12 years Status: 15+ years (with maintenance)

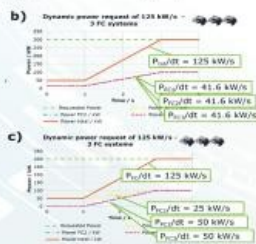
Confidential

| 02 сентября 2020 | 3

Доводка долговечности



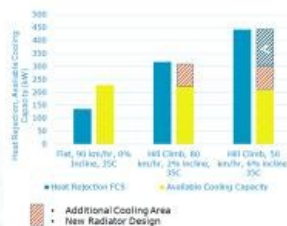
Hybridization Concept
Optimized Battery/FC/Tank sizing



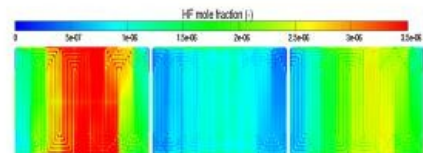
Operating Strategy
Increased durability with minimal component costs



Selection of Components
Optimization of components for best durability and cost



Cooling Capacity Increase
Increased coolant capacity (cost and durability improvement)



Stack Degradation Modelling
Avoidance of durability testing

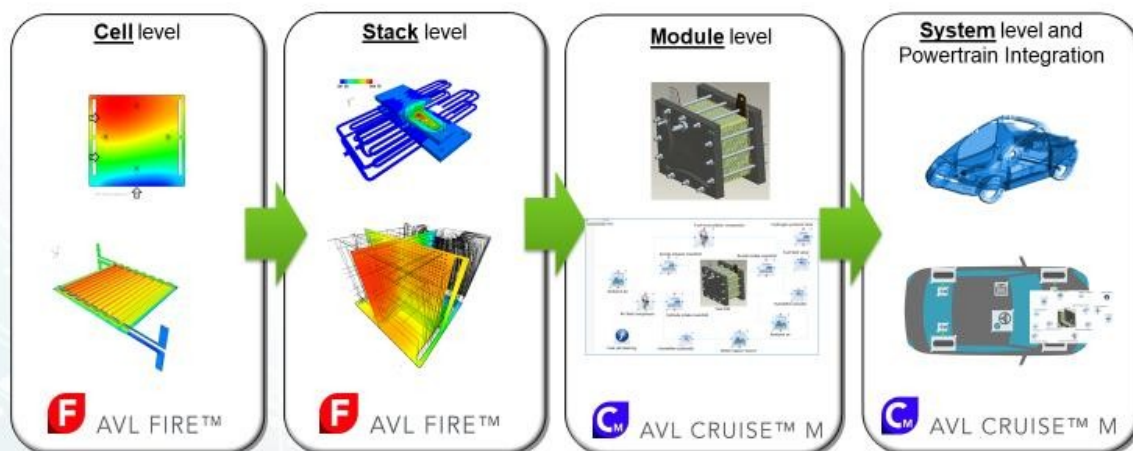


Durability Testing/Failure Analysis
No need for Test facilities and support by interpretation of failure modes

Confidential

| 02 сентября 2020 | 4

Расчётное моделирование силовых установок с топливными элементами



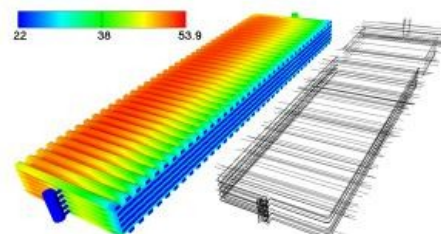
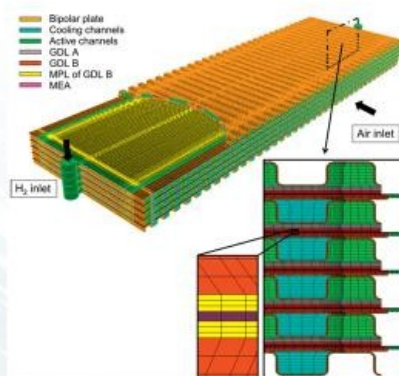
Confidential

| 02 сентября 2020 | 5

Моделирование стеков PEMFC



Air-cooled 5-cell PEMFC stack – degradation model



Confidential

| 02 сентября 2020 | 6

Система AVL PUMA 2 для испытаний силовых установок с топливными элементами

AVL

TECHNICAL DETAILS	
Key facts	- Windows 10 64-bit, InTime 6 and Oracle 12 - Deterministic real-time behavior up to 10 kHz - Up to 20,000 quantities to manage all types of user variables
Measurement types	- Continuous measurements with up to five recorders in parallel with 2,500 channels and 300 kS/s - Steady state measurement with up to 5,000 channels, and automatic statistics calculation such as min/max and standard deviation
Monitoring	- Cell voltage monitoring control - Protection of the unit under test with multilevel safety monitoring with up to 1,000 limits and different reaction types - Post-mortem recorder automatically captures data in case of events
Interfaces	EtherCAT, CAN, CCP, XCP (via CAN), CAN FD, OPC, PROFIBUS, PROFINET, AK, ASAP3, iLinkRT™, LIN (via gateway)
Standard software functions	'Check' function to validate parameters already in the office - Built-in tool to analyze testbed log files - AVL CONCERTO 5™ @ testbed for powerful data processing 'Design mode' to easily change the user interface according to customer needs - AVL NAVIGATOR to administer testbed and test field in the office
Central data management*	- Centralized management of users, projects, and quantities - Guaranteed data availability in the entire test field - ASAM ODS compliant database based on Oracle 12 - Testbed operation even in the case of complete network failure - Long-term archiving of result data
Measurement devices and sensors	- Supports AVL E-STORAGE BTE™, AVL HyTron™, various air and coolant conditioning devices, and more than 100 different measurement devices from many suppliers - DEVICE DRIVER STUDIO to develop own drivers - Various power control electronics supported - Hydrogen pressure sensor for accurate recording of highly dynamic pressure curves due to high speed data acquisition of up to 1,000 Hz



Confidential

| 02 сентября 2020 | 7

Испытательные стенды AVL для силовых установок с топливными элементами

AVL



Confidential

| 02 сентября 2020 | 8

Испытательные стенды AVL для силовых установок с топливными элементами



TEST CAPABILITIES

- Environmental tests (cold-start test, etc.)
- Durability test (24/7)
- Driving cycles (New European Driving Cycle, Federal Test Procedure-75, World Harmonized Light Vehicle Test Procedure, etc.)
- User defined tests (sequences, Design of Experiments etc.)
- Fuel Cell Control Unit calibration and optimization (AVL CAMEO™, etc.)
- Vehicle and environmental simulation models
- Hardware-in-the-Loop testing
- Stationary and mobile PEM applications from
- High accuracy measurement equipment (Total Harmonic Distortion Analysis, gas analysis, mass flow, etc.)
- Analysis and optimization of dynamic operation



Confidential

| 02 сентября 2020 | 9

ООО «СИГМ ПЛЮС ИНЖИНИРИНГ»

Измеряем и регулируем
расход и давление
газа и жидкости



Россия, 117342, Москва, ул. Введенского, д. 3, корп. 5

T: (495) 789-3664; 333-3325

E: info@massflow.ru

I: www.massflow.ru

расходомеры.рф

 **СИГМ**
ПЛЮС ИНЖИНИРИНГ

Высокоточные расходомеры малых расходов



Сейчас на рынке представлены расходомеры самых разных принципов действия от российских и зарубежных производителей, список доступных вариантов ограничивается только бюджетом. Однако в большинстве случаев все эти приборы рассчитаны на измерение больших расходов. А вот найти расходомер на 10 мл/мин уже не так просто. Редко кто из производителей серийно выпускает подобные приборы, да и перечень возможных технологий измерения таких расходов значительно короче.

А нужно ли российским лабораториям и предприятиям работать с малыми расходами? Оказывается, нужно. Подача присадок (одорантов), катализаторов в химической и нефтехимической промышленности, фармацевтика, полупроводниковое производство, энергетика (в том числе топливные элементы), газоаналитические измерения (газоанализаторы, хроматографы), пилотные и стендовые установки, применяемые для физического моделирования и отработки регламентов процессов в исследованиях, – вот далеко не полный список применений, требующих измерения и регулирования малых расходов газов и жидкостей с высокой точностью и воспроизводимостью.

ООО «Сигм плюс инжиниринг» занимается поставками высокоточных измерителей и регуляторов расхода и давления производства голландской компании Bronkhorst High-Tech в России, начиная с 1998 года. Производитель из Нидерландов нашел свою нишу на международном рынке – малые расходы газов и жидкостей. Линейка газовых расходомеров Bronkhorst® начинается с приборов, позволяющих измерять расход 0,014 мл/мин, а жидкостных – с уникальных приборов, фиксирующих расход 5 мг/ч! Продукция Bronkhorst® внесена в Государственный реестр средств измерения РФ, в компании ООО «Сигм плюс инжиниринг» действует метрологическая служба, осуществляющая первичную и периодическую поверку этих приборов.

Ниже перечислены основные серии расходомеров Bronkhorst®, а также варианты их практического применения.

Расходомеры EL-FLOW и IN-FLOW

Наиболее популярная серия измерителей и регуляторов расхода газа – тепловые массовые расходомеры с разделением потока EL-FLOW (лабораторное исполнение, степень защиты IP40) и IN-FLOW (промышленное исполнение, степень защиты IP65). Приборы могут работать с микрорасходами от 0,014 н.мл/мин. При этом технология тепловых

расходомеров отлично масштабируется, позволяя увеличивать измеряемый расход. В настоящий момент приборы серии IN-FLOW могут работать с расходами вплоть до 11 000 м³/ч.

→ *Практическое применение: подача газов в топливные элементы*

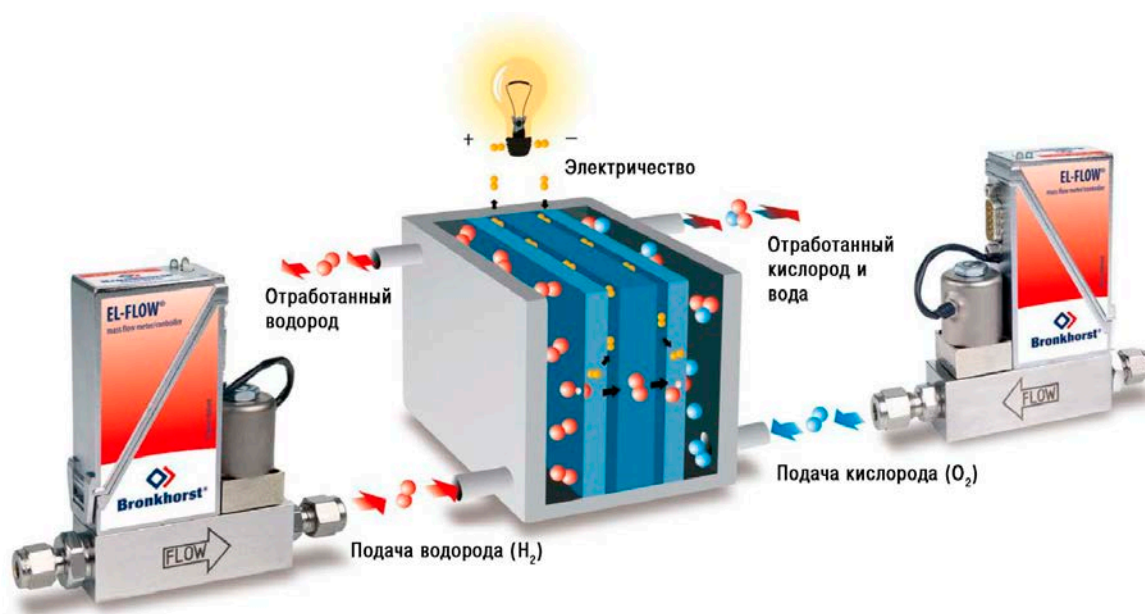


Рис. 1. Схема работы топливного элемента с протонообменными мембранами

Важная особенность тепловых расходомеров EL-FLOW и IN-FLOW состоит в том, что они могут интегрироваться с регулирующим клапаном, а их управляющая плата имеет встроенный ПИД-контроллер. Приборы могут не только измерять, но и регулировать расход газа. Достаточно подать сигнал уставки по аналоговому или цифровому каналу, а прибор сам подберет управляющий сигнал на регулирующий клапан так, чтобы измеренный расход совпадал с заданным. При этом регуляторы расхода обладают высоким быстродействием, практически мгновенно отработывая изменения уставки.

Регуляторы расхода газа EL-FLOW и IN-FLOW с успехом применяются для подачи водорода и кислорода в топливных элементах с протонообменными мембранами (рис. 1), при исследовании катализаторов, а также точной и воспроизводимой динамической генерации газовых смесей.

→ *Практическое применение: Динамическое приготовление поверочных и калибровочных смесей для хроматографов*

Конструктивные особенности позволяют использовать расходомеры EL-FLOW и IN-FLOW для автоматического регулирования потоков практически любых технологических газов. Для настройки хроматографов необходимо обеспечить точный и стабильный (без пульсаций) расход основного (разбавляющего) и калибровочных газов (рис. 2). Использование расходомеров EL-FLOW Prestige Pressure Insensitive для решения этой задачи максимально оправдано. Ведь помимо стабильного поддержания расхода эти приборы осуществляют мгновенную коррекцию измеренного расхода по температуре и давлению. В результате эти приборы дают максимально точный массовый расход вне зависимости от вариаций температуры и давления газа в подающей линии, что особенно важно для аналитических применений.

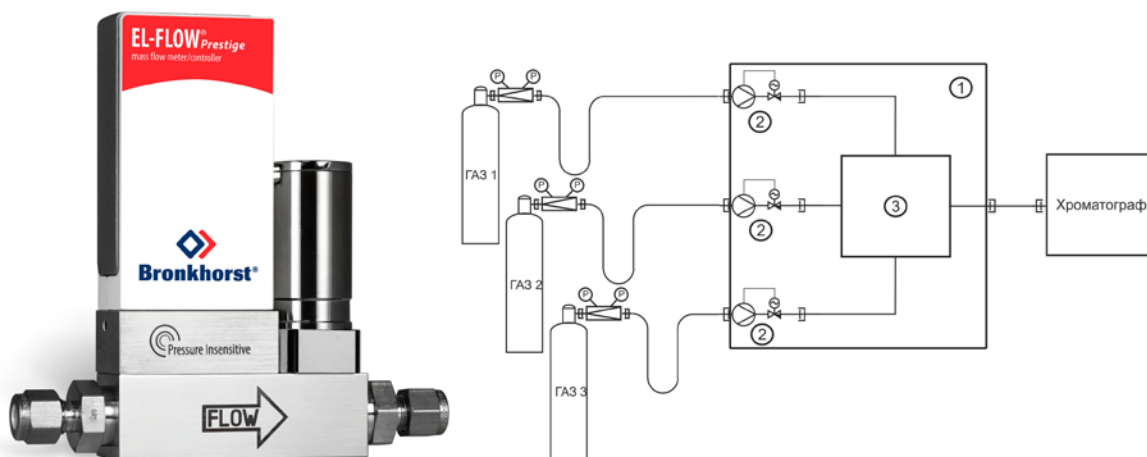


Рис. 2. Газовый расходомер серии EL-FLOW Prestige Pressure Insensitive и схема генератора газовых смесей.

1 – генератор газовой смеси; 2 – регулятор расхода газа; 3 – смешительная камера

Расходомеры MASS-VIEW

В линейке продукции Bronkhorst® есть и интересные «классические» тепловые расходомеры, выполненные в форм-факторе поплавкового ротаметра. Речь идет о расходомерах MASS-VIEW. Важно отметить, что они измеряют массовый расход газа, их показания практически не зависят от давления и температуры рабочего газа в отличие от поплавковых ротаметров, измеряющих объемный расход. Конкурентная цена, высокая точность, цифровой и аналоговый интерфейсы, а также монтаж прямо на место старых поплавковых ротаметров обеспечивают стабильный интерес покупателей к этим приборам.

— Практическое применение: реакторные системы

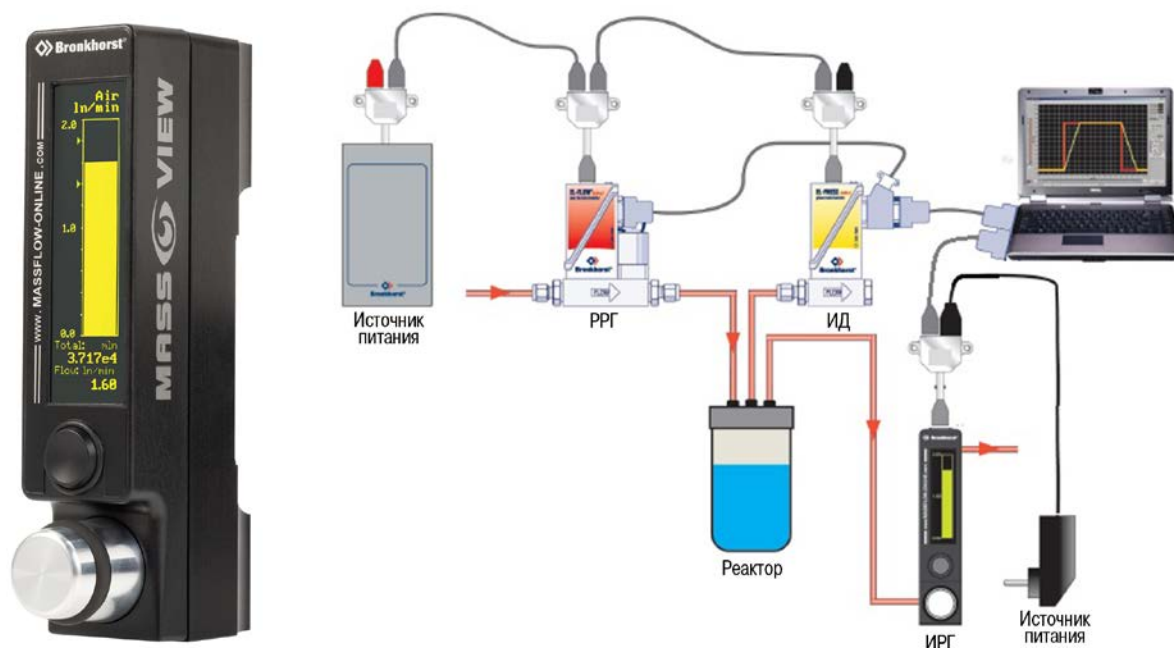


Рис. 3. Электронный ротаметр MASS-VIEW и газовая схема реактора

MASS-VIEW незаменим, когда необходимо подобрать оптимальные условия для протекания реакции: расход газа на входе и выходе из реактора, давление и температуру в

реакторе. Расходомеры MASS-VIEW измеряют именно массовый расход газа, что важно для подбора условий реакции. Они имеют и локальную индикацию, и цифровой интерфейс, позволяющий интегрировать прибор с автоматизированной системой управления. Встроенный регулирующий клапан позволяет устанавливать требуемый расход.

Расходомеры mini CORI-FLOW

В настоящее время широко применяются кориолисовые расходомеры. Их бесспорными преимуществами являются возможность непосредственного измерения массового расхода, плотности и температуры рабочей среды, высокая точность. Один и тот же расходомер может работать как с газом, так и с жидкостью. Компания Bronkhorst и здесь остается верной выбранной стратегии. Расходомеры серии mini CORI-FLOW способны измерять расход от 0,05 г/ч, то есть капля в час!

Кориолисовые расходомеры Bronkhorst могут комплектоваться регулируемыми клапанами или разнообразными насосами. В итоге получается прецизионная система дозирования, позволяющая реализовывать схему пропорционального дозирования.

Кориолисовые регуляторы расхода miniCORI-FLOW находят широкий спектр применений. В том числе и в топливных элементах, где требуется подача жидких компонентов (метанольные топливные элементы). Кроме того, эти приборы могут применяться для измерения расхода отработанных компонентов вне зависимости от их состава (влажности газовой смеси).

→ *Практическое применение: приготовление раствора для контактных линз*



Рис. 4. Кориолисовый расходомер miniCORI-FLOW с насосом и схема приготовления смеси

Использование схемы пропорционального дозирования для приготовления раствора дает возможность в значительной степени оптимизировать процесс производства контактных линз. Расходомеры mini CORI-FLOW и CORI-FLOW с насосами позволяют реализовать компактный блок дозирования, точно поддерживающий соотношение очищающей жидкости и физраствора.

Расходомеры ES-FLOW

Недавно продуктовая линейка расходомеров на малые расходы компании Bronkhorst High-Tech пополнилась ультразвуковыми расходомерами серии ES-FLOW. Разработанная технология Ultrasonic Wave Technology позволила создать уникальный сенсор. Он позволяет измерять с помощью одного прибора объемный расход жидкости в рекордно низком для ультразвуковых сенсоров диапазоне: от 4 до 1500 мл/мин. При этом расходомер обладает высокой точностью и линейностью, обеспечивает низкий перепад давления. Существенно, что показания расходомера не зависят от типа измеряемой среды, ее плотности, вязкости и температуры.

- *Практическое применение: подача вкусовых добавок и красителей при производстве конфет*

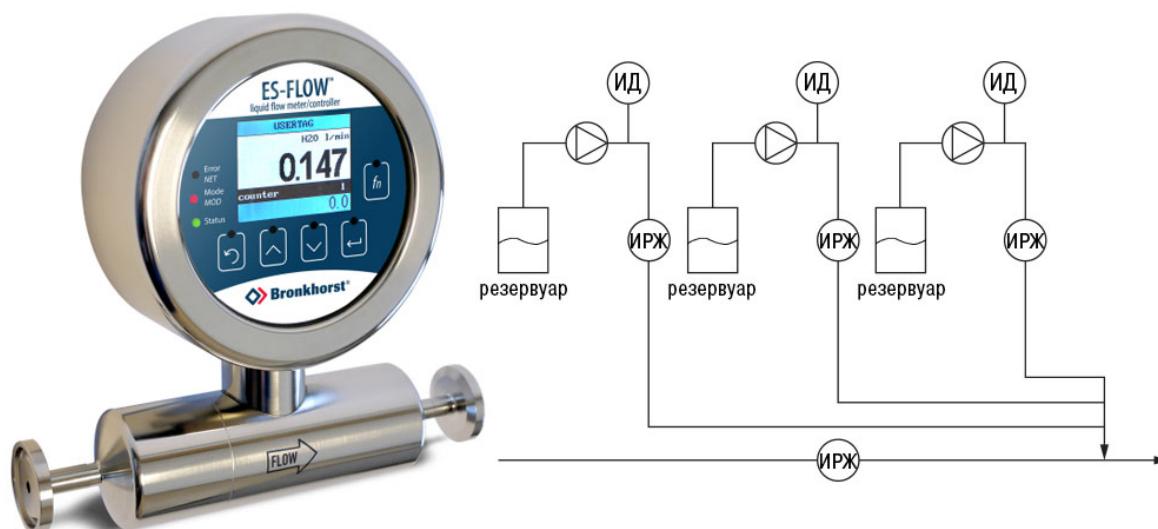


Рис. 5. Ультразвуковой расходомер ES-FLOW и схема подачи вкусовых добавок и красителей в линию по производству конфет

Исходные компоненты в этом случае – высококонцентрированные вязкие жидкости. От расходомера требуется измерение малого расхода рабочей среды, а также сигнализация о значительном отклонении расхода от заданного значения в соответствии с рецептурой. Задача как раз для расходомера ES-FLOW. Кроме того, эти приборы удовлетворяют и другим требованиям пищевой промышленности: гигиеническое исполнение и возможность безразборной промывки прямо по месту установки (CIP).

Система генерации пара СЕМ

Существует ряд задач, для которых необходимо создавать пар определенной концентрации. Система смешивания и испарения СЕМ (Controlled Evaporation and Mixing) – современное решение для генерации пара, которое может заменить традиционные устройства барботажного типа. Она состоит из регулятора расхода жидкости, регулятора расхода газа и термостатируемого устройства смешения и испарения. Отличительными особенностями СЕМ являются точное дозирование жидкости и газа (массовый расход), быстрый отклик, очень стабильный поток пара.

Очень удачное сочетание характеристик для использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). СЕМ-системы обеспечивают гибкое и точное увлажнение воз-

духа, подаваемого в топливную батарею ТОТЭ. Но существует и целый ряд других задач, где СЕМ-системы решают, поставленные перед ними задачи.

— *Практическое применение: водоотталкивающие ткани и текстиль*

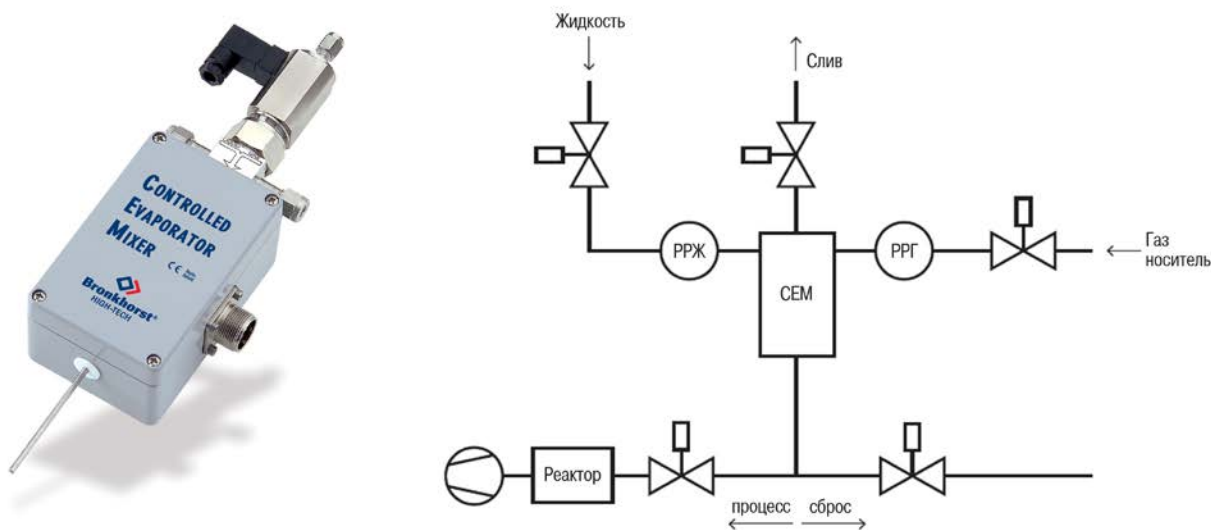


Рис. 6. Система генерации пара СЕМ и схема подачи пара в реактор

Один из примеров применения системы генерации пара СЕМ – обработка ткани жидким кремнийорганическим соединением гексаметилдисилоксан (HMDSO). Во время этой операции необходимо обеспечить точную концентрацию активного вещества в паре, стабильно поддерживать расход пара как на малых, так и на больших расходах.

Эталонная база ООО «Сигм плюс инжиниринг»

Вполне закономерно, что ограниченное количество игроков на рынке расходомеров малых расходов в России сопровождается недостатком эталонной базы для калибровки и поверки приборов. В связи с этим в 2008 году в компании «Сигм плюс инжиниринг» была создана измерительная лаборатория. Теперь это одна из немногих в России компаний, обладающих эталоном, который фиксирует минимальный расход 2 мл/мин по газу и 1 г/ч по жидкости. Верхний предел эталонов составляет 400 м³/ч по газу и 600 кг/ч по жидкости. Еще одна особенность применяемых эталонов – испытание расходомеров на избыточном давлении.

Благодаря огромному опыту, накопленному без малого за 20 лет работы с приборами Bronkhorst®, в настоящее время ООО «Сигм плюс инжиниринг» предоставляет полный спектр услуг, начиная от подбора прибора в соответствии с задачей заказчика, поставки и установки, и заканчивая полной постпродажной поддержкой, включая периодическую поверку и ремонт. Более того, открытая в 2011 году в Москве собственная сборочная линия позволила компании значительно сократить срок поставки некоторых наиболее популярных серий приборов.

Ваша задача – наше решение!

ООО «Сигм плюс инжиниринг», г. Москва,
тел.: +7 (495) 789-3664
e-mail: info@massflow.ru
сайт: www.massflow.ru